

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**IMPREGNACIÓN DE CdS SOBRE TANTALATOS DE METALES
ALCALINOTÉRREOS Y SU EFECTO EN LA PRODUCCIÓN
FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**

POR

Q.F.B. LUIS HÉCTOR CASTRO GUARDIOLA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

FEBRERO 2017

**IMPREGNACIÓN DE CdS SOBRE TANTALATOS DE METALES
ALCALINOTÉRREOS Y SU EFECTO EN LA PRODUCCIÓN
FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**

Aprobación de Tesis:

DR. LETICIA MYRIAM TORRES GUERRA

Director de Tesis

DR. CHRISTIAN GÓMEZ SOLÍS

Co-Director de Tesis

DR. RICARDO GÓMEZ ROMERO

Evaluador de Tesis

DR. CESAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO

Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Luis Héctor Castro Guardiola

Fecha de Graduación:

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: **IMPREGNACIÓN DE CdS SOBRE TANTALATOS DE METALES ALCALINOTÉRREOS Y SU EFECTO EN LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**

Número de páginas: 99

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental

Propósito y Método del Estudio: Dada la situación energética y ambiental actual, en la que nos enfrentamos al cambio climático y al agotamiento de los combustibles fósiles, cada día se opta más por la utilización de combustibles provenientes de fuentes renovables y amigables con el medio ambiente. En las últimas décadas el hidrógeno se ha posicionado como uno de los más prometedores debido a su gran poder calorífico. La fotocátalisis heterogénea es la forma más limpia de obtenerlo, pues toma ventaja de dos de las fuentes de energía más abundantes en la tierra: el sol y el agua. Los materiales más utilizados para llevar a cabo la producción fotocatalítica de hidrógeno son los óxidos cerámicos semiconductores y sus derivados, siendo el pentóxido de tantalato y sus derivados los más prometedores.

Por otro lado, la actividad de los tantalatos puede mejorarse con el uso de co-catalizadores como, el Au, Ni, Pt, Ru, entre otros; así como los óxidos

metálicos. Recientemente se ha sabido que los sulfuros han mostrado buenas propiedades fotocatalíticas para la producción de hidrógeno, además de poder emplearse como co-catalizadores. En este trabajo se sintetizaron tantalatos de metales alcalinotérreos $M_2Ta_2O_7$ ($M = Ca, Sr$) y MTa_2O_6 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$), siendo el $Sr_2Ta_2O_7$ el más activo de éstos, el cual se impregnó con CdS para evaluar su efecto en la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Los materiales obtenidos, puros e impregnados, fueron caracterizados por DRX, SED, FESEM, EDS, espectroscopia UV-visible, fotoluminiscencia y pruebas electroquímicas. Adicionalmente, todas las muestras, puras e impregnadas, fueron evaluadas para la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Contribuciones y Conclusiones: Con base en los resultados, se sintetizaron $M_2Ta_2O_7$ ($M = Ca, Sr$) y MTa_2O_6 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) por reacción en estado sólido y vía hidrotermal. Adicionalmente se logró impregnar al material más activo con CdS por medio de baño químico, para utilizarlo como co-catalizador incrementando su actividad fotocatalítica.

Se puede concluir que el material sintetizado por estado sólido fue el más activo, bajo radiación ultravioleta, en comparación con el sintetizado vía hidrotermal, esto debido a la estructura laminar que presenta el material sintetizado por el método de estado sólido, que presenta anisotropía en la estructura, incrementando la cantidad de sitios activos que permitan llevar a cabo la reacción del rompimiento de la molécula de agua. Por otro lado, la

impregnación con CdS incrementa la actividad fotocatalítica y la utilización de sulfito de sodio como agente de sacrificio aumentó hasta 7 veces dicha actividad

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Director de Tesis

Dr. Christian Gómez Solís
Co-director de Tesis

DEDICATORIA

*Dedico esta tesis a mi Madre **Eva María Guardiola Hernández**, por brindarme su apoyo incondicional, por ser el soporte y darme la fortaleza necesaria para seguir adelante y cumplir todas mis metas y sueños.*

AGRADECIMIENTOS

- A toda mi familia, por apoyarme siempre y ayudarme a concluir esta meta.
- A mi directora de tesis la Dra. Leticia Torres Guerra, por tomarse el tiempo para asesorarme, compartir sus conocimientos y revisar la tesis, por aconsejarme y confiar en mí, gracias.
- A mi co-director de tesis, Dr. Christian Gómez Solís, por colaborar en este trabajo de tesis, por compartir sus conocimientos e ideas, por tomarse el tiempo para revisarla.
- Al Dr. Ricardo Gómez Romero, por aceptar la invitación de Evaluador de Tesis y tomarse el tiempo para revisarla.
- A Diana García, por su contante apoyo y cariño, por ayudarme a superar todas las dificultades que se me presentaban.
- A mis compañeros y amigos Jessica Rodríguez, Linda Rodríguez, Omar Carrasco, Sergio Aguilar, Esaú Illan, Tere Montalvo, por acompañarme y apoyarme en esta gran experiencia.
- Al personal técnico y administrativo del Departamento de Ecomateriales y Energía, por su apoyo y disposición con el análisis de muestras.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

- A la Facultad de Ingeniería Civil, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por haberme permitido cursar la Maestría en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental.
- Al Departamento de Ecomateriales y Energía, del Instituto de Ingeniería Civil, facilitarme todos los recursos y la infraestructura para desarrollar la experimentación de este trabajo.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con el número de becario 335066.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Generalidades	1
1.2. El sol como fuente de energía	6
1.3. El hidrógeno como vector energético	7
1.4. Producción fotocatalítica de hidrógeno	8
1.5. Materiales para la producción fotocatalítica de hidrógeno	10
1.6. Análisis crítico de la bibliografía de los materiales basados en el Ta₂O₅ aplicados a la producción fotocatalítica de hidrógeno	12
1.6.1. Pentóxido de tantalio (Ta ₂ O ₅)	12
1.6.2. Tantalatos de óxidos binarios y ternarios	14
<i>a) Influencia de la estructura del material en la producción fotocatalítica de hidrógeno</i>	18
<i>b) Influencia de las propiedades fisicoquímicas del material en la producción fotocatalítica de hidrógeno</i>	20
<i>c) Efecto del NiO y otros co-catalizadores en la producción fotocatalítica de hidrógeno</i>	21
<i>d) Oxinitruros de tantalio y dopamiento con nitrógeno</i>	23
<i>e) Uso de agentes de sacrificio en la producción fotocatalítica de hidrógeno</i>	25
1.7. Uso de sulfuros como co-catalizadores	26
1.8. Uso del sulfuro de cadmio CdS en fotocatálisis	26
1.9. Sr₂Ta₂O₇ como fotocatalizador	28
1.10. Justificación	32
1.11. Hipótesis	33
1.12. Objetivos	33
1.12.1. Objetivo general	33

1.12.2. Objetivos específicos.....	34
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
2.1. Síntesis de los materiales.....	36
2.1.1. Síntesis de tantalatos $M_2Ta_2O_7$ (M = Ca, Sr) y MTa_2O_6 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) por reacción en estado sólido	36
2.1.2. Síntesis de tantalatos $M_2Ta_2O_7$ (M = Ca, Sr) por método hidrotermal.....	38
2.2. Impregnación de CdS sobre $Sr_2Ta_2O_7$ sintetizado por reacción en estado sólido y método hidrotermal.....	40
2.3. Caracterización de los materiales puros e impregnados.....	41
2.3.1. Caracterización por difracción de rayos X.....	42
2.3.2. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.....	42
2.3.3. Determinación de área superficial	43
2.3.4. Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y espectroscopia de fotoluminiscencia	44
2.3.5. Caracterización electroquímica.....	45
2.4. Pruebas de producción fotocatalítica de hidrogeno	46
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	47
3.1. Caracterización de los materiales MTa_2O_6 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) Y $M_2Ta_2O_7$ (M = Ca, Sr) sintetizados puros e impregnados	47
3.1.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX) de los materiales	47
3.1.1.1. Materiales sintetizados por reacción en estado sólido.....	47
3.1.1.2. Materiales sintetizados vía hidrotermal.....	53
3.1.1.3. Materiales impregnados.....	56
3.1.2. Caracterización morfológica y composición elemental de los materiales	61
3.1.3. Caracterización óptica por espectrofotometría UV-Vis, Fotoluminiscencia y determinación del área superficial de los materiales.....	70
3.1.4. Determinación de la posición de banda mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.....	73
3.2. Producción fotocatalítica de hidrógeno.....	75
3.2.1. Materiales sintetizados por reacción en estado sólido.....	75
3.2.2. Materiales sintetizados vía hidrotermal.....	76
3.2.3. $Sr_2Ta_2O_7$ sintetizado por reacción en estado sólido impregnado con CdS..	77

3.2.4. $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS	80
3.3. Mecanismo de reacción.....	82
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	85
4.1. Conclusiones	85
4.2. Recomendaciones	87
ANEXOS.....	88
REFERENCIAS.....	97

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1.1 Tipos de combustibles fósiles [3].....	2
Tabla 1.2 Generación de energía mundial [8].	5
Tabla 2.1 Temperaturas de equilibrio para los materiales sintetizados por reacción en estado sólido	38
Tabla 2.2 Condiciones de reacción para la síntesis vía hidrotermal.....	39
Tabla 2.3 Condiciones de baño químico utilizadas para la impregnación con CdS.....	41
Tabla 3.1 Energía de banda prohibida (E_g) y área superficial específica (SBET) de los materiales sintetizados	71
Tabla 3.2 Producción fotocatalítica de H_2 para los materiales $Sr_2Ta_2O_7$ y $Ca_2Ta_2O_7$	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.1 Emisiones históricas de CO ₂ y su proyección al 2050 [2].	4
Figura 1.2 Mecanismo del proceso fotocatalítico [14].	9
Figura 1.3 Comparación de Band Gap entre TiO ₂ y Ta ₂ O ₅ [26 – 27]	13
Figura 1.4 Estructura de bandas de tantalatos de metales alcalinos y NiO [29]	16
Figura 1.5 Estructura perovskita laminar de Sr ₂ M ₂ O ₇ (M = Ta y Nb) y distorsión del octaedro M ⁵⁺ [24]	19
Figura 1.6 Diagrama de bandas del Sr ₂ Ta ₂ O ₇ y NiO [24]	22
Figura 1.7 Estructura de bandas teóricas de Sr ₂ Ta ₂ O ₇ puro, mono y co-dopado con N, Mo y W [14]	24
Figura 1.8 Comparación de producciones fotocatalíticas de hidrógeno en μmolh ⁻¹ g ⁻¹ de tantalatos de metales alcalinotérreos reportados en la literatura [21, 24, 29, 48]	29
Figura 1.9 Producción fotocatalítica de hidrógeno en μmolh ⁻¹ g ⁻¹ de Sr ₂ Ta ₂ O ₇ reportados en la literatura científica [24, 33, 36, 41, 49]	30
Figura 2.1 Esquema del procedimiento experimental realizado	35
Figura 3.1 Difractogramas del MgTa ₂ O ₆ sintetizado por estado sólido	48

Figura 3.2 Difractogramas de CaTa_2O_6 sintetizado por estado sólido	49
Figura 3.3 Difractogramas de SrTa_2O_6 sintetizado por estado sólido	50
Figura 3.4 Difractogramas de BaTa_2O_6 sintetizado por estado sólido	51
Figura 3.5 Difractogramas de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido	52
Figura 3.6 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido	53
Figura 3.7 Difractograma de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ hidrotermal a 120°C por diferentes periodos de tiempo	54
Figura 3.8 Difractograma de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ hidrotermal a 120°C por diferentes periodos de tiempo	55
Figura 3.9 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido impregnado con CdS con 10 mL de solución a diferentes tiempos	57
Figura 3.10 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido impregnado con CdS con 30 mL de solución a diferentes tiempos	58
Figura 3.11 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido impregnado con CdS con 50 mL de solución a diferentes tiempos	58
Figura 3.12 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS con 10 mL de solución a diferentes tiempos	59
Figura 3.13 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS con 30 mL de solución a diferentes tiempos	60
Figura 3.14 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS con 30 mL de solución a diferentes tiempos	60
Figura 3.15 Micrografías SEM de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizados vía hidrotermal (arriba) y reacción en estado sólido (abajo).	62

Figura 3.16 Microscopia Electrónica de Transmisión de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido impregnado con CdS 30mL de solución 120 minutos.....	63
Figura 3.17 Mapeo de elementos de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido impregnado con CdS 30mL de solución 120 minutos.....	64
Figura 3.18 EDS transversal de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido impregnado con CdS 30mL de solución 120 minutos.....	66
Figura 3.19 Microscopia Electrónica de Transmisión de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS 10mL de solución 120 minutos.....	67
Figura 3.20 Mapeo de elementos de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS 10mL de solución 120 minutos.....	68
Figura 3.21 EDS transversal de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS 10mL de solución 120 minutos.....	69
Figura 3.22 Tamaño de partícula de las aglomeraciones de CdS impregnados sobre $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	70
Figura 3.23 Espectroscopia de fotoluminiscencia de los materiales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ puro e impregnado con CdS	72
Figura 3.24 Graficas de Mott-Schottky para $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	74
Figura 3.25 Diagrama de bandas para los materiales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$..	74
Figura 3.26 Producción fotocatalítica de hidrógeno de la familia $\text{M}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (M = Ca, Sr) y MTa_2O_6 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) sintetizados por reacción en estado sólido	76
Figura 3.27 Producción fotocatalítica de H_2 para los materiales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizados por reacción en estado sólido impregnados con CdS en baño químico a diferentes concentraciones y tiempos de impregnación.....	78

Figura 3.28 Comparación de la producción fotocatalítica de hidrógeno de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido impregnado con CdS con Na_2SO_3 como agente de sacrificio	79
Figura 3.29 Producción fotocatalítica de H_2 para los materiales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizados vía hidrotermal impregnados con CdS en baño químico a diferentes concentraciones y tiempos de impregnación.	81
Figura 3.30 Comparación de la producción fotocatalítica de hidrógeno de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS con Na_2SO_3 como agente de sacrificio	81
Figura 3.31 Diagrama de bandas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y CdS.....	83
Figura 3.32 Mecanismo de reacción propuesto para el Sistema $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7 - \text{CdS}$ con la utilización de Na_2SO_3 como agente de sacrificio	84

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

Desde la era preindustrial, en el siglo XVIII, el alto consumo de combustibles fósiles para producir energía, debido principalmente al desarrollo humano, tanto demográfico como económico e industrial, ha generado grandes cantidades de contaminantes en la atmósfera, como el dióxido de carbono (CO_2), los óxidos de azufre (SO_x) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), teniendo un incremento exponencial significativo en las emisiones antropogénicas de éstos desde la década de los 50's hasta la fecha. Estos gases de efecto invernadero han propiciado un aumento en la temperatura del planeta causando el calentamiento global; lo que, a su vez, ha provocado el derretimiento gradual de los casquetes polares, aumentando el nivel del mar, así mismo, el dióxido de carbono se disuelve en los océanos causando su acidificación. Lo mencionado anteriormente altera los ciclos del planeta, dando pie al cambio climático, causando graves problemas a la salud de los seres humanos, y alterando los ecosistemas de nuestro planeta [1 - 2].

Aunado a esto, el ser humano se enfrenta al agotamiento de los combustibles fósiles, en gran medida por el decremento de la producción de combustibles fósiles convencionales, que son los de fácil acceso y refinación (de cadenas ligeras de hidrocarburos) provocando el uso de combustibles fósiles no convencionales, extraídos de mayores profundidades (con cadenas más pesadas de hidrocarburos) y, por lo tanto, más difíciles de extraer y refinar, aumentando su costo. En la **Tabla 1.1** se presentan los diferentes tipos de combustibles líquidos que se producen en la actualidad [3].

Tabla 1.1 Tipos de combustibles fósiles [3].

Hidrocarburos líquidos			
Hidrocarburos convencionales	Hidrocarburos de transición	Hidrocarburos no convencionales	
Derivados del petróleo			No derivados del petróleo
Petróleo crudo	Petróleo pesado	Petróleo extra pesado	Gas a líquidos
Líquidos de gas natural	Petróleo profundo	Arenas bituminosas	Carbón a líquidos
Condensados	Petróleo de esquisto apretado	Esquisto bituminoso	Biocombustibles

Adicionalmente, el incremento de la población mundial, especialmente en países en desarrollo como México, tendrá un impacto significativo en la demanda energética mundial. Se espera que ésta aumente un 50 % en los próximos 40 años, debido al desarrollo industrial y a las necesidades en aumento de la población creciente. Por lo que es necesaria la búsqueda de fuentes de energías alternas sustentables, libres de la generación de CO₂ y otros gases de efecto invernadero. Es por esto que en las últimas décadas se ha investigado y desarrollado una gran cantidad de métodos para la producción de energía a partir de estas fuentes [4 - 5].

Existe una gran cantidad de alternativas de fuentes de energía renovables y limpias para reemplazar a los combustibles fósiles. Lo ideal sería contar con varias fuentes de estas energías alternas para lograr satisfacer una demanda constante de energía; lo que, a su vez, favorecería la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Entre las alternativas disponibles de energías renovables se encuentran: la energía solar fotovoltaica, solar térmica, eólica, hidroeléctrica, geotérmica, biomasa y biocombustibles, entre otras [6].

En las últimas décadas se ha incrementado significativamente la inversión mundial para la producción de energía a partir de fuentes renovables. Se encuentra en la literatura que el 12 % de la energía consumida a nivel mundial proviene de fuentes renovables [7]. De acuerdo con el convenio firmado “Paris

Agreement December 2015” que estipula que “El mundo debe alcanzar la neutralidad de gases de efecto invernadero en la segunda mitad del presente siglo”, con el propósito de evitar un aumento de 2°C en la temperatura global del planeta, como se muestra en la **Figura 1.1**, para así mitigar el cambio climático. Se espera que la tendencia en inversiones en energías renovables continúe y se alcance una capacidad instalada, en 2040, tres veces mayor, en comparación con la actual. En la **Tabla 1.2** se muestran globalmente los tipos de energía utilizados [2, 8].

En la **Figura 1.1** se muestran las emisiones históricas de gases de efecto invernadero y su proyección al 2050. A su vez, se indica la cantidad de toneladas de dióxido de carbono que no se deben emitir a la atmosfera para lograr el objetivo planteado en París, en 2015 [2].

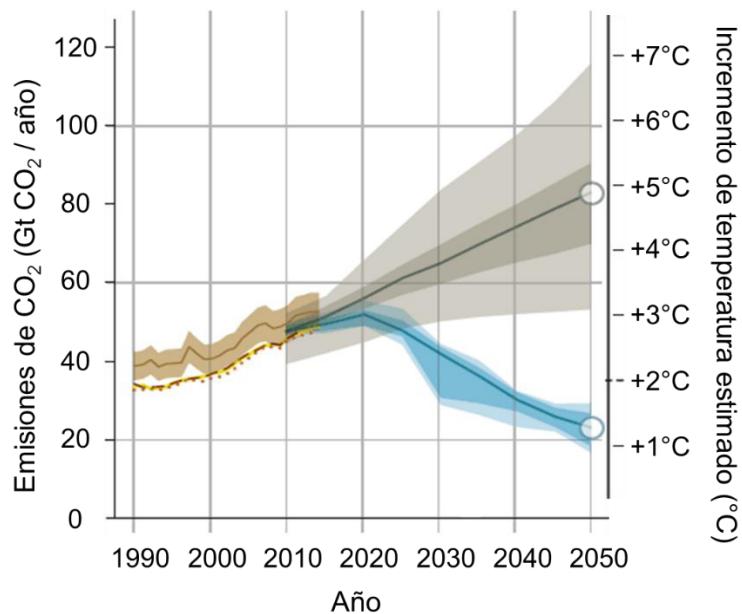


Figura 1.1 Emisiones históricas de CO₂ y su proyección al 2050 [2].

Tabla 1.2 Generación de energía mundial [8].

Grupo de energía	Tipo de energía	Energía primaria (EJ)		Energía primaria (%)	
		2004	2014	2004	2014
Grupo 1 ER	Eólica, solar	0.8	8.5	0.2	1.6
Grupo 2 ER	Hidrógeno, bioenergía, geotérmica	29.8	41.6	6.7	7.7
Nuclear	Fisión	26.6	24.0	5.9	4.4
Combustibles fósiles	Carbón, petróleo, gas	385.2	467.2	87.2	86.3
Todas	Todos	442.0	541.3	100.0	100.0

En México la tendencia del sector energético es la misma. Con la promulgación de la Reforma Energética se busca incentivar el desarrollo de producción energética a partir de fuentes renovables, con el propósito de satisfacer las necesidades energéticas de la población de manera sostenible y a un bajo costo. Para el año 2014 se alcanzó una aportación del 7.6 % del consumo total proveniente de energías renovables. A pesar de que esta aportación sigue por debajo del Petróleo (63.4%), y del Gas Natural (23.6%), estas energías renovables fueron las que tuvieron un aumento más significativo, destacando la energía eólica con un incremento del 53.6%, la energía hidroeléctrica con un 38.9% y la energía solar con un aumento del 15 %, con respecto al 2013 [9].

De acuerdo con lo anterior, ninguna de las fuentes de energía renovable ha sido capaz de desplazar a los combustibles fósiles; por lo tanto, es necesario

continuar el desarrollo tecnológico, para coadyuvar a cubrir la demanda futura energética de la sociedad, sin contaminar al medio ambiente.

1.2. El sol como fuente de energía

Dentro de las energías renovables se encuentran aquellas que utilizan al sol como fuente primaria de energía.

El sol es una fuente de energía renovable inagotable y limpia. La radiación que emite se puede utilizar para producir calor, reacciones químicas y generar energía. De la radiación que llega a la tierra, un 50 % pertenece al espectro de luz visible, un 45 % a radiación infrarroja y el resto a radiación ultravioleta y otras formas de radiación electromagnética. La cantidad energética que tiene es muy alta, como para proveer en una hora la capacidad mundial de energía eléctrica consumida en un año [10].

Esta energía puede utilizarse de diferentes maneras, por ejemplo, como energía solar térmica, solar fotovoltaica (celdas solares y paneles solares), y para su uso en la fotocatálisis heterogénea, la que forma parte de los procesos avanzados de oxidación (PAO's).

La clasificación PAO's incluye a los procesos de: fotólisis, sonólisis, oxidación electroquímica, procesos fenton, la combinación de métodos que

emplean luz ultravioleta, peróxido de hidrógeno y ozono, y la fotocatálisis heterogénea [11].

Esta última es una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química, en la superficie de un catalizador o sustrato, consistente en un material semiconductor, mediante la cual es posible producir hidrógeno como vector energético [12].

Sin embargo, el uso del hidrógeno como vector energético, aunque es una de las alternativas más prometedoras, su aplicación a gran escala requiere aún resolver diversos parámetros, tales como una mayor eficiencia en las reacciones fotocatalíticas, su almacenamiento y transporte, entre otros. Es por esto que, investigaciones adicionales sobre la producción fotocatalítica del hidrógeno representa una gran área de oportunidad dentro del desarrollo de energías renovables.

1.3. El hidrógeno como vector energético

El hidrogeno es uno de los combustibles alternos más prometedores para sustituir a los combustibles fósiles. Existen diferentes métodos para la obtención de hidrógeno, entre los que se encuentran, los de extracción de combustibles fósiles (hidrocarburos), la producción biológica en un bioreactor con algas, la

utilización de electricidad (electrolisis), los de reducción química, o mediante la fotocátalisis [13]. Siendo esta ultima la forma más limpia y segura para la producción de hidrogeno, a partir de su separación de la molécula de agua [14].

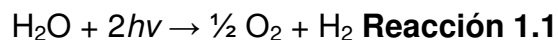
Dentro de las principales ventajas del H_2 se encuentra su alta energía específica, su alto poder específico, las bajas tasas de auto descarga que le permiten ser almacenado durante amplios periodos de tiempo, a diferencia de otros combustibles, además sólo produce vapor de agua como subproducto cuando se combustiona [15]. Este proceso toma ventaja de dos de los recursos naturales más abundantes en el planeta, el agua y la energía solar [4].

1.4. Producción fotocatalítica de hidrógeno

En los últimos años se han investigado materiales fotocatalizadores para la separación de la molécula del agua utilizando la luz solar para producir H_2 y O_2 [16].

El proceso de la separación de la molécula de agua ha sido un tema muy investigado a lo largo de las últimas décadas. Se han estudiado diferentes mecanismos para lograrlo, como lo son: la catálisis, la electroquímica y la fotoquímica. Los primeros científicos en lograr la separación de la molécula de agua (**Reacción 1.1**) mediante la electrolisis de ésta fueron Fujishima y Honda

en 1972, utilizando un electrodo semiconductor de dióxido de titanio (TiO₂). En su trabajo plantearon que esta separación se lleva a cabo sin aplicar energía eléctrica, siempre y cuando las bandas de valencia y conducción de los materiales estuvieran en los potenciales indicados [17].



Para que pueda llevarse a cabo la separación de la molécula de agua es necesario que la banda de conducción del material utilizado sea más negativa que el potencial de reducción del hidrógeno (H⁺ / H₂), y que la banda de valencia del mismo sea más positiva que el nivel del potencial de oxidación del agua (O₂ / H₂O), como se muestra en la **Figura 1.2**. Esta es la principal condición para la fotocatalisis del agua [14].

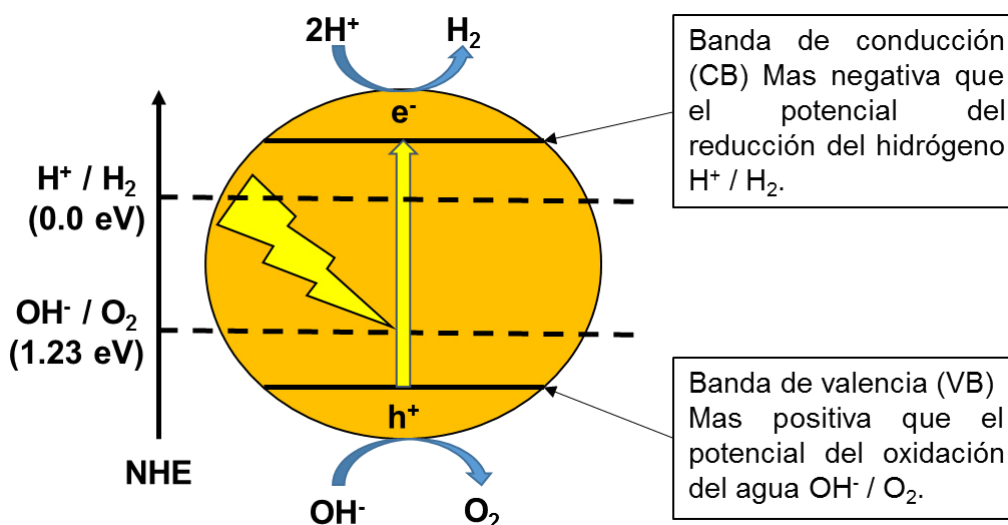


Figura 1.2 Mecanismo del proceso fotocatalítico [14].

Este mecanismo se realiza en 4 pasos principales, el primero es la generación del par hueco-electrón, a partir de la irradiación de luz en el ánodo, seguido de la oxidación del agua por los huecos fotogenerados en la superficie del ánodo para producir H^+ y O_2 ; el tercero es la transferencia de los electrones fotogenerados a través del circuito externo hacia el cátodo, y por último la reducción de H_2 por los electrones fotogenerados en la superficie del cátodo para producir H_2 [18 - 19].

1.5. Materiales para la producción fotocatalítica de hidrógeno

Desde Fujishima y Honda, se ha estudiado un gran número de materiales semiconductores para su aplicación en la producción fotocatalítica de hidrógeno, siendo los óxidos cerámicos como TiO_2 , ZrO_2 , WO_3 , Ta_2O_5 y sus derivados los que más han llamado la atención para realizar este proceso [20].

Durante los últimos 40 años se ha desarrollado una gran cantidad de materiales semiconductores para la separación de la molécula del agua, con el fin de desarrollar tecnologías económicas y amigables con el ambiente, para producir H_2 y utilizarlo como precursor energético.

Algunos óxidos metálicos con estructuras en capas como $K_4Nb_6O_{17}$, $La_2Ti_2O_7$, $K_2La_2Ti_3O_{10}$, $LiCa_2TaO_{10}$, $Sr_2Ta_2O_7$, $Ba_2Ta_4O_{15}$ y $SrTiO_3$, han

mostrado una alta actividad fotocatalítica para la división de la molécula de agua bajo radiación ultravioleta, Esto se debe principalmente a dos características que presentan estos compuestos con estructura perovskita laminar [14]:

- 1) La distancia entre los sitios activos para la evolución de hidrógeno y oxígeno, que es relativamente distante entre ellos en este tipo de estructura, lo cual evita que los gases producidos (H_2 y O_2), reaccionen entre sí y vuelvan a formar agua, fenómeno que ocurre cuando los sitios activos están cerca entre sí.
- 2) La anisotropía generada por dicha estructura aumenta la actividad fotocatalítica.

Ya que sólo cerca del 5 % de la radiación solar pertenece al espectro de radiación ultra violeta, algunos estudios recientes se han enfocado en tratar de ampliar el rango de absorción de luz en los materiales que sean capaces de absorber la luz visible [21].

Adicionalmente, se han investigado materiales basados en el azufre, tales como, CdS, SnS, PbS, ZnS, debido a que presentan propiedades muy prometedoras para su aplicación en este proceso, tales como su estrecho ancho de banda, lo que le permite que absorba radiación de luz visible y lleve a cabo la separación de la molécula de agua. Estos materiales se han investigado de forma individual y con la formación de compósitos con óxidos cerámicos como el TiO_2 , el Ta_2O_5 , y materiales derivados de éstos [22].

1.6. Análisis crítico de la bibliografía de los materiales basados en el Ta_2O_5 , aplicados a la producción fotocatalítica de hidrógeno

En el anexo A, se presenta la **Tabla A.1**, con un resumen de lo más relevante de la literatura científica acerca de los óxidos complejos basados en Ta_2O_5 , que han sido estudiados para la producción fotocatalítica de hidrógeno. En ésta se presenta la discusión de los principales materiales que contienen Ta_2O_5 , con especial atención a los tantalatos de metales alcalinotérreos.

1.6.1. Pentóxido de tantalio (Ta_2O_5)

En la década de los 90's, el Ta_2O_5 y los óxidos complejos basados en éste comenzaron a ser estudiados como alternativa al dióxido de titanio (TiO_2) para la producción fotocatalítica de hidrógeno. La principal diferencia entre éstos dos óxidos simples se encuentra en el nivel del potencial de banda plana, que es mayor para el Ta_2O_5 , en el cual la banda de conducción se conforma de orbitales 5d vacíos, en comparación con la banda de conducción de los materiales basados en el TiO_2 , que se conforman de orbitales 3d vacíos (**Figura 1.3**) [23]. Adicionalmente, una gran cantidad de materiales basados en el Ta_2O_5 presentan una estructura tipo perovskita, constituida por octaedros unidos por los vértices, los cuales presentan un ángulo O – Ta – O, que tiende a

acercarse a 180 °, lo que facilita el acarreo de electrones hacia la superficie del material, posterior a la generación del par hueco – electrón [24 - 25].

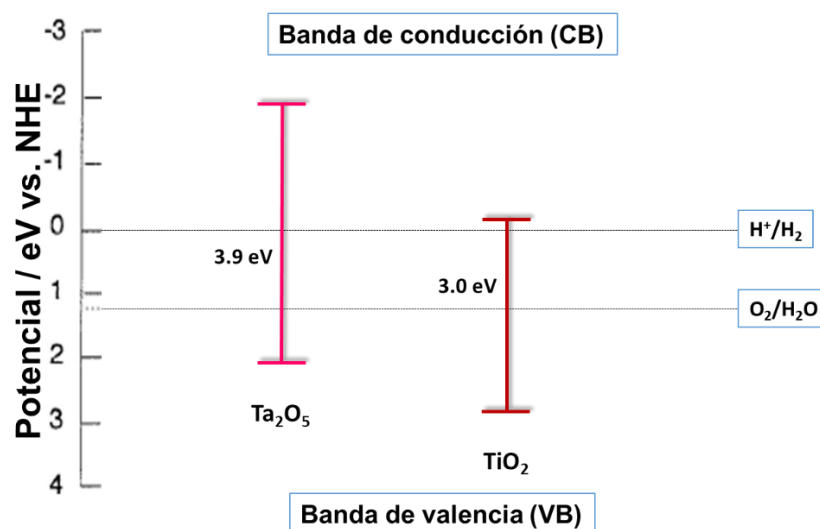


Figura 1.3 Comparación de “Band Gap” entre TiO_2 y Ta_2O_5 [26 – 27]

De manera general, los óxidos complejos basados en el Ta_2O_5 se han clasificado en tres categorías para su estudio [26]:

- La primera enfocándose en el estudio del Ta_2O_5 como fotocatalizador.
- La segunda como tantalatos (grupo de materiales que contienen los aniones TaO_3^- y $\text{Ta}_2\text{O}_6^{2-}$ enlazados con cationes metálicos incluyendo alcalinos, alcalinotérreos, de transición, entre otros).
- La tercera como oxinitruros, que muestran una alta absorción en la región de luz visible. Éstos a su vez se pueden dividir en 3 categorías, TaON , Ta_3N_5 y oxinitruros de tántalo con estructura perovskita.

A pesar de que los tantalatos cuentan con excelentes propiedades fotocatalíticas para la producción de hidrógeno, éstos presentan la gran

desventaja de poseer un alto valor de energía de banda prohibida (band gap), generalmente superiores a 4.0 eV, lo cual indica que sólo son activos en la región ultravioleta del espectro electromagnético; por lo que muchas investigaciones de los materiales basados en el Ta_2O_5 se enfocan en la disminución del “band gap” a la región del espectro de luz visible, además de la modificación de las propiedades fisicoquímicas, tales como la morfología y el área superficial, entre otras, con el fin de aumentar su actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno.

1.6.2. Tantalatos de metales alcalinos y alcalinotérreos

Dentro de los óxidos complejos estudiados y reportados en la literatura científica, se encuentran tantalatos de metales alcalinos (LiTaO_3 , NaTaO_3 y KTaO_3), alcalinotérreos (MgTa_2O_6 , CaTa_2O_6 , SrTa_2O_6 , BaTa_2O_6 , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$) y de transición (NiTa_2O_6 , CrTaO_4 , FeTaO_4), entre otros, los cuales han sido ampliamente estudiados en los procesos fotocatalíticos para la separación de la molécula de agua, desde la década de los 90's, principalmente por Kudo y Kato [23].

Para la familia de los tantalatos de metales alcalinos (MTaO_3 , $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ y K), Kudo y col. reportaron inicialmente al KTaO_3 como el más activo de éstos, con una actividad fotocatalítica de $29 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ de hidrógeno, esto probablemente porque el KTaO_3 puede absorber un mayor número de fotones y posee la estructura perovskita menos distorsionada, en comparación con

LiTaO₃ y NaTaO₃ [23]. Sin embargo, posteriormente publicaron una eficiencia superior para el LiTaO₃ de 430 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ y para el NaTaO₃ de 160 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ en lugar de 6 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ y de 4 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$, respectivamente, observados en su trabajo inicial [25, 28 - 29]. El incremento en la actividad de estos compuestos se debió a que en el primer trabajo, durante la síntesis por reacción en estado sólido se volatilizaba parte del metal alcalino, lo que produjo deficiencias del ion, lo que conducía a no completar la reacción y se obtenían otras fases de los tantalatos y dichas fases disminuían la actividad del material. Para sus trabajos posteriores, añadieron un exceso (5%) del metal alcalino necesario para compensar lo que se perdía durante la síntesis del material, de esta manera se obtenía la fase pura deseada.

Por lo anteriormente mencionado, concluyeron que la producción fotocatalítica de hidrógeno descendía en el siguiente orden LiTaO₃ >NaTaO₃ >KTaO₃, esto debido a que la banda de conducción del LiTaO₃ se encuentra en un nivel de potencial más negativo, en comparación con los otros dos materiales, como se muestra en la figura 1.4 [28]. Sin embargo, el mejor resultado se obtuvo con el NaTaO₃, con NiO (0.05 % Peso) como co-catalizador, con 2180 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$. Esto se lo atribuyeron a la banda de conducción del NaTaO₃ más negativa que la banda de conducción del NiO, permitiendo la transferencia de electrones del tantalato de sodio al óxido de níquel, siendo la banda de conducción del NiO el sitio activo para la reacción. El uso de NiO como cocatalizador no produjo beneficio para LiTaO₃ y KTaO₃; ya que, en el LiTaO₃, el NiO dopaba parcialmente el material, lo cual disminuía la

producción, dando como resultado una menor absorción de fotones. Para la fase KTaO_3 , la posición de la banda de conducción, para el NiO es más negativa que este material, lo cual no favorece la transferencia de electrones al NiO para que sirviera como sitio activo (**Figura 1.4**) [28].

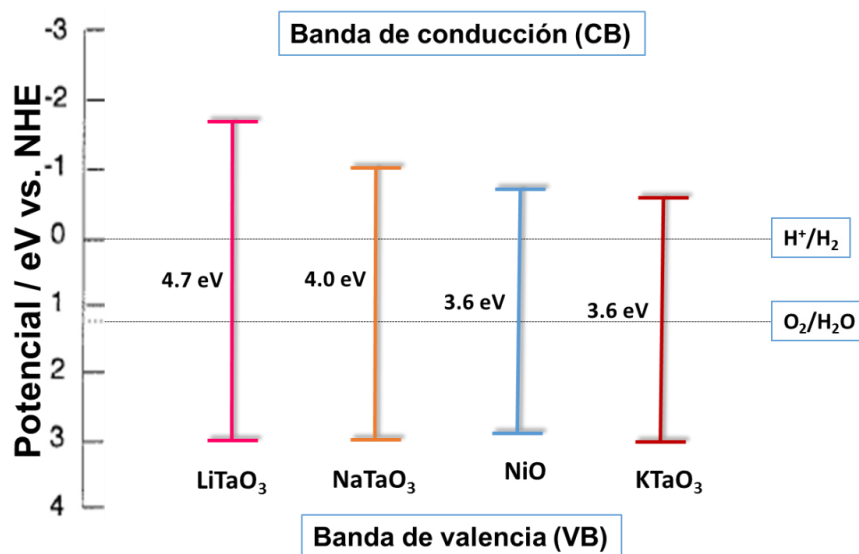


Figura 1.4 Estructura de bandas de tantalatos de metales alcalinos y NiO [29]

A partir de esto, el NaTaO_3 ha sido ampliamente estudiado, pues se ha sintetizado por diferentes métodos como: hidrotermal [29], sol-gel [30] y solvocombustión [31], siendo el sintetizado por hidrotermal y con el uso de metanol como agente de sacrificio uno de los que ha presentado una de las más altas actividades fotocatalíticas $36,750 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ [29]. Sin embargo, recientemente se ha reportado en nuestros laboratorios la producción más alta de hidrógeno, para la fase del NaTaO_3 sin el uso de agente de sacrificio, obteniendo $430 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ para el material sin co-catalizar. Esto se atribuyó a la

fase cristalina presente (cúbica) y su alta cristalinidad, que está asociada a una menor cantidad de defectos, disminuyendo de esta manera la recombinación del par hueco -electrón, así como al alta área superficial obtenida con el método de síntesis. Adicionalmente, se evaluó la producción fotocatalítica de hidrógeno de este material con el uso de RuO_2 , como co-catalizador alcanzando una producción de 50 mmol g^{-1} , atribuyéndoselo al RuO_2 que actúa como trampa de electrones, retrasando la recombinación del par hueco-electrón [31].

Otra familia ampliamente estudiada son los tantalatos de metales alcalinotérreos. Dentro de éstos se encuentran MgTa_2O_6 , CaTa_2O_6 , SrTa_2O_6 , BaTa_2O_6 , con estructura perovskita doble, y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ que son perovskitas laminares. Todos éstos han sido sintetizados primeramente por el método de reacción en estado sólido, el BaTa_2O_6 es el más activo para los materiales con estructura perovskita doble, con una producción de $33 \mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ [23], mientras que el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ es el más activo, con $53 \mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ de las perovskitas laminares [32].

Para los metales de transición, el NiTa_2O_6 resultó ser el más activo, con $11 \mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$, los demás metales no presentaron producción alguna, ya que éstos sirven de centros de recombinación debido a sus propiedades de óxido - reducción [23].

De acuerdo con lo anterior, en los últimos años se ha modificado el método de síntesis, con el fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas de los materiales antes mencionados de la siguiente manera:

a) Influencia de la estructura del material en la producción fotocatalítica de hidrógeno

La estructura cristalina de los materiales empleados en la generación fotocatalítica de hidrógeno es una de las características que influye en la eficiencia de esta reacción. Algunos artículos científicos publicados por Kudo, Kato y col., relacionados con tantalatos de bario [21, 29] y tantalatos de estroncio [24, 29, 33 – 35], reportan a la fase ortorrómbica (estructura tipo perovskita), como la más activa, en comparación con las fases tetragonal y hexagonal, debido a que tiene una excitación a menor longitud de onda (267nm).

Adicionalmente se ha encontrado que pequeñas variaciones dentro de una misma familia de materiales influyen en el rendimiento de la reacción. Por ejemplo, se ha encontrado que mientras más cercano a 180 ° sea el ángulo O – M - O en la estructura, mejor es la transferencia de los electrones a la superficie del material. Para el caso de los compuestos isoestructurales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, con radios iónicos Ta^{5+} y Nb^{5+} muy similares, se encontró mayores eficiencias para el material que contiene Ta. Se asoció esta actividad fotocatalítica superior a que el enlace O – Ta - O en el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ era más

cercano a 180° , el radio iónico ligeramente mayor del Nb^{5+} distorsionaba el ángulo $\text{O} - \text{Nb} - \text{O}$, alejándolo de los 180° , como se muestra en la **Figura 1.5**, lo cual provocó una disminución significativa en la producción fotocatalítica de hidrógeno cuando se empleó $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($52 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ para el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $5.9 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ para el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) [24]. Además, cuando se estudió la solución sólida $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$, fue posible observar que a medida que se incrementaba la cantidad Nb en la solución sólida (x), la actividad fotocatalítica decrecía hasta llegar a ser nula, debido a que se deformaba la estructura cristalina del material [32].

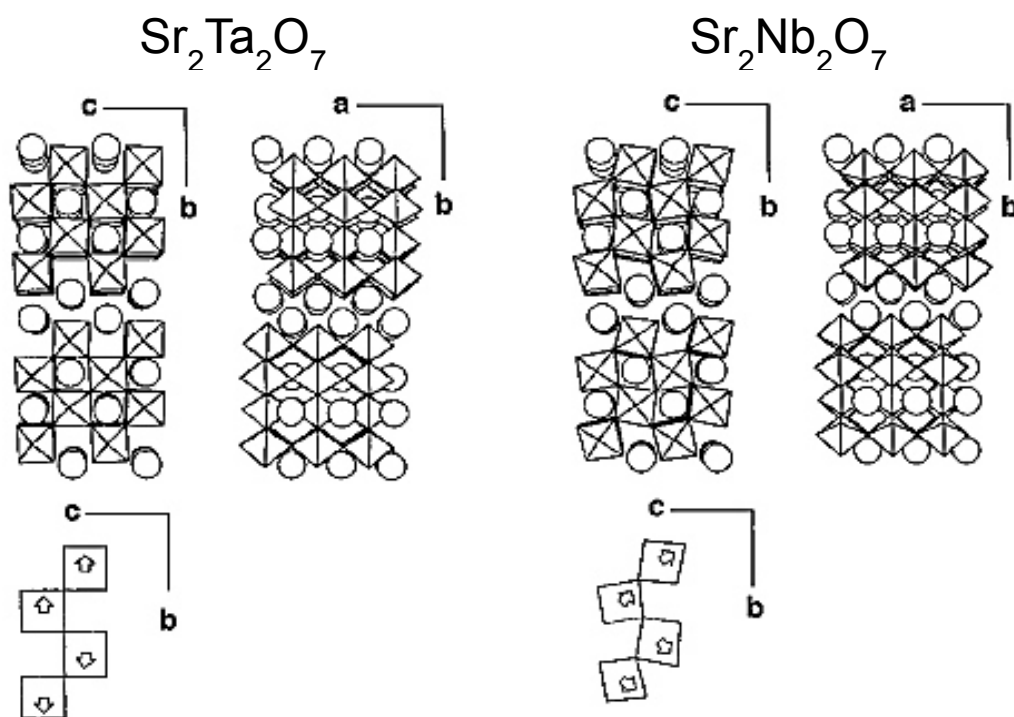


Figura 1.5 Estructura perovskita laminar de $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ta}$ y Nb) y distorsión del octaedro M^{5+} [24]

b) Influencia de las propiedades fisicoquímicas del material en la producción fotocatalítica de hidrógeno

El método de síntesis utilizado en la preparación influye significativamente en la producción fotocatalítica de hidrógeno; ya que, de acuerdo con el método se pueden obtener diferentes propiedades fisicoquímicas en el material, como son: la estructura cristalina, el área superficial, la morfología y el ancho de banda prohibida.

El método de reacción en estado sólido favorece una alta cristalinidad, en comparación con los materiales obtenidos mediante las vías de química suave, tales como hidrotérmal y complejo polimerizable; sin embargo, estos métodos permiten obtener áreas superficiales mayores y diferentes morfologías. Se podría mencionar al $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por el método hidrotérmal [35], mediante el cual se obtuvo una morfología tipo esfera, incrementándose así la cantidad de sitios activos en el material; lo que, a su vez, favoreció al aumento en el rendimiento de la reacción. Sin embargo, los métodos de química suave favorecen el aumento del área superficial del material sintetizado, disminuyendo el tamaño de partícula de éstos. Se ha encontrado que a menor tamaño de partícula mayor es el “band gap”, por lo que, se necesita mayor energía por parte del fotón para generar el par hueco – electrón [36].

Adicionalmente, existen trabajos relacionados con el uso de plantillas utilizadas en las síntesis con métodos de química suave, donde éstas definen la

morfología del material, por lo que, es posible generar una morfología en particular en los materiales. El PVP (polyvinylpyrrolidone) y Nonionic triblock copolymer F127 son dos plantillas que se han aplicado a tantalatos para modificar su morfología, dando como resultado una morfología tipo esfera en ambos casos, lo que ocasionó un incremento en el área superficial de los materiales sintetizados con la plantilla, en comparación con los materiales sintetizados sin ésta. Para el PVP, el incremento en el área superficial aumentó la producción fotocatalítica de hidrógeno, debido a la porosidad de la esferas; sin embargo, para el Nonionic triblock copolymer F127, aunque incrementó significativamente (de $3.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) no se aumentó la actividad fotocatalítica de hidrógeno. Esta morfología en esfera aumenta la cantidad de sitios activos en el material, propiciando una mejor distribución del co-catalizador sobre el catalizador [38 - 39].

c) Efecto del NiO y otros co-catalizadores en la producción fotocatalítica de hidrógeno

La forma más utilizada para mejorar la producción fotocatalítica de hidrógeno es el uso de óxidos metálicos como co-catalizadores. Éstos promueven la separación y transferencia de las cargas fotogeneradas y, al mismo tiempo, retardan el fenómeno de recombinación, lo que conlleva a un mejoramiento de la actividad fotocatalítica de los semiconductores [39].

Para la familia de los tantalatos, el NiO como co-catalizador ha sido ampliamente estudiado, ya que resulta una alternativa económica en comparación con la plata, el oro y el platino, ya que la banda de conducción del NiO es más positiva que la de los tantalatos de metales alcalinotérreos, por lo cual, los electrones fotogenerados en la banda de conducción de los tantalatos son transferidos a la banda de conducción del NiO, que sirve de sitio activo para la generación de hidrógeno, retrasando el fenómeno de recombinación de las cargas, tal como se muestra en la **Figura 1.6** [24].

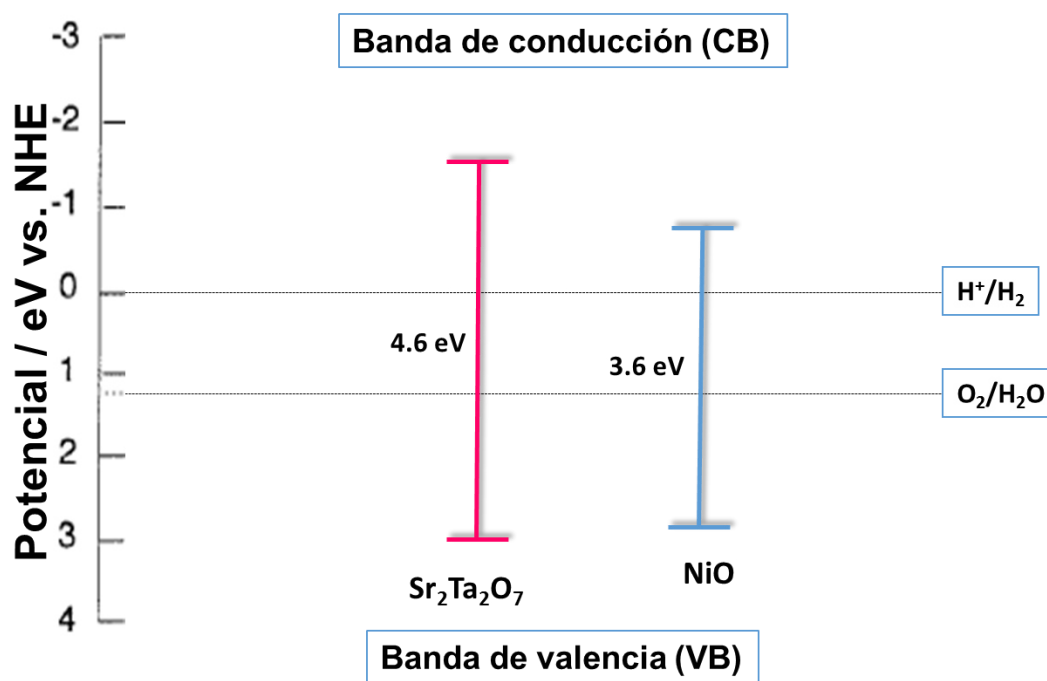


Figura 1.6 Diagrama de bandas del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y NiO [24]

De igual manera, el RuO_2 ha sido utilizado como co-catalizador [4], [32], alcanzando producciones de hasta 50 mmol h^{-1} , debido a que incrementa el

número de sitios activos para la evolución de hidrógeno y retrasa la recombinación del par hueco electrón.

d) Oxinitruros de tántalo y dopamiento con nitrógeno

Los trabajos actuales se enfocan en la disminución del “band gap” a valores que absorban dentro de la región de luz visible del espectro electromagnético. La utilización de oxinitruros y el dopamiento con nitrógeno incrementan significativamente la absorción de luz visible, tal como lo fue reportado por Mukherji y col [40], quienes incrementaron un 87 % la producción fotocatalítica de hidrógeno del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, lo cual lo asociaron con el incremento de la banda de valencia constituida por una mezcla de orbitales N2p y O2p, donde el orbital p del nitrógeno tiene una energía mayor que el orbital p del oxígeno, esto sin modificar la banda de conducción del material.

Según el estudio teórico realizado por Liu y col. [14], este mono dopamiento con nitrógeno genera estados de impureza que actúan como centros de recombinación en el material, debido a la diferencia de carga que existe entre el nitrógeno y el oxígeno. En su trabajo sugieren que este fenómeno puede evitarse con un co-dopamiento (anión - cation), para que las cargas se neutralicen entre sí. En su trabajo sugieren cómo utilizar al molibdeno y al tungsteno para el dopamiento catiónico, siendo el co-dopamiento N – Mo, a una distancia relativamente distante entre sí, el óptimo para llevar a cabo las

reacciones de óxido reducción necesarias para la separación de la molécula de agua. En la **Figura 1.7** se muestra la posición teórica de las bandas para el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, mono y co - dopado con N (para el dopamiento anicónico) y Mo y W (para el dopamiento catiónico). En ella se muestra cómo el co-dopamiento con N y Mo reduce considerablemente el “band gap” del material.

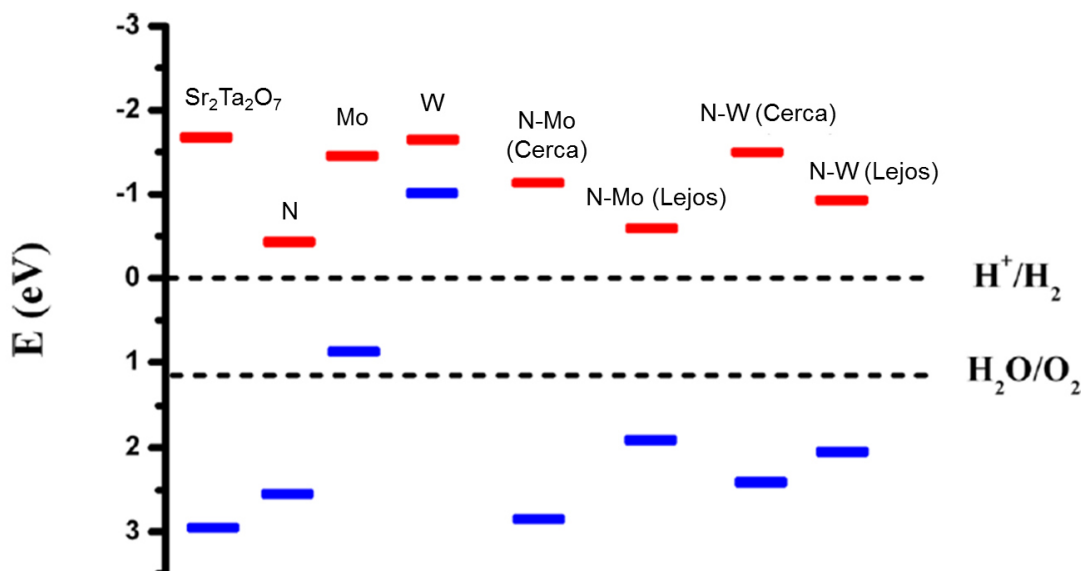


Figura 1.7 Estructura de bandas teóricas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ puro, mono y co-dopado con N, Mo y W [14]

Sin embargo, de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, no se encontraron artículos experimentales del co-dopamiento del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ con nitrógeno como dopamiento aniónico, ya sea molibdeno o tungsteno como dopamiento catiónico.

Por otra parte, además del uso de co-catalizadores como una estrategia para incrementar la actividad fotocatalítica, se ha investigado el uso de agentes de sacrificio con el fin de aumentar dicha actividad de los materiales, los cuales pueden servir como un donador de electrones al sistema fotocatalítico.

e) Uso de agentes de sacrificio en la producción fotocatalítica de hidrógeno

Los agentes de sacrificio cumplen diferentes propósitos en las reacciones fotocatalíticas para producir hidrógeno. En general, se utilizan como donadores de electrones, ya que con algunos dopamientos como el nitrógeno, se agrega un hueco al sistema y el agente de sacrificio lo neutraliza. De igual manera sirve como “basurero de huecos”, neutralizando los huecos fotogenerados y de esta manera evitando la recombinación [41].

Adicionalmente, pueden ser utilizados para reparar defectos en la superficie de los materiales, como lo explican Kudo y col [23], en donde la adición de Ba(OH)_2 repara las deficiencias de Ba^{2+} , presentes en la superficie del material debido al método de síntesis.

1.7. Uso de sulfuros como co-catalizadores

En los últimos años se ha investigado el uso de calcogenuros como co-catalizadores para extender la foto respuesta a la región de la luz visible de los semiconductores que absorben energía en el espectro ultravioleta, siendo los basados en azufre (sulfuros) unos de los más prometedores para su uso en procesos fotocatalíticos, a pesar de presentar el fenómeno de fotocorrosión, ya que cuentan con propiedades que les generan ventajas en los procesos fotocatalíticos. Dentro de estas ventajas se encuentran [42 - 43]:

- 1) La generación de múltiples excitones, por lo que, son capaces de generar más de un par hueco – electrón con un solo fotón.
- 2) Su bajo valor de “Band Gap”.
- 3) Confinamiento cuántico.

Estas ventajas incrementan significativamente las eficiencias fotocatalíticas de los materiales.

1.8. Uso del sulfuro de cadmio CdS en fotocátalisis

El sulfuro de cadmio CdS, al igual que muchos otros calcogenuros, cuenta con un ancho de banda prohibido (band gap) estrecho, propiedad por la cual absorben en la región del espectro de luz visible. En su trabajo de 2012, Xu y

col [44], sintetizaron el material CdS / Ta₂O₅, que presentó una alta actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno bajo radiación de luz visible, en comparación con el Ta₂O₅ [45]. Adicionalmente, el dióxido de titanio (TiO₂) también se ha co catalizado con sulfuro de cadmio (CdS), mediante la técnica de baño químico, y se encontró que los materiales que contenían el co-catalizador presentaron una mayor actividad fotocatalítica en la región del espectro visible, en comparación con los resultados obtenidos cuando se usó el TiO₂ puro [45 - 46].

Otra de las ventajas del uso de los calcogenuros es la generación de más de un par hueco – electrón por parte de un solo fotón. Yang y col., en 2012 [48], lograron alcanzar una eficiencia cuántica de 93 % para el composito Pt – PdS / CdS, y se lo atribuyeron al fenómeno antes mencionado.

De igual manera, Gao y col., en 2015 [21], evaluaron la actividad fotocatalítica de TiO₂ y CdS por separado y mezclados, encontrando un incremento de 7 veces la producción de hidrógeno (76.5 μmolh⁻¹), cuando se utilizó el CdS como cocatalizador y una eficiencia cuántica del 21.7%.

Por lo anterior las altas eficiencias alcanzadas con el uso de CdS podrían ser atribuidas al mejoramiento en la absorción de luz visible, debido al bajo valor de “band gap” que presenta, además de la generación de más de un par hueco – electrón por parte de un solo fotón.

Sin embargo, el CdS y los calcogenuros presentan la gran desventaja del fenómeno de fotocorrosión, razón por la que, en todas las investigaciones se utilizan agentes de sacrificio, con el fin de evitar este fenómeno. Los agentes de sacrificio más utilizados son: sulfito de sodio, sulfato de sodio, sulfuro de sodio, ácido láctico, etanol y metanol.

Bajo las condiciones indicadas, estos materiales pueden llegar a mostrar una alta estabilidad a largo plazo. Para comprobar esto, Yu y col. [41], sintetizaron la solución sólida de $\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x\text{TaO}_4$, que se impregnó con diversas cantidades de CdS, encontrándose como valor óptimo el 30 % para la mayor producción fotocatalítica de hidrógeno. El material mostró estabilidad durante 60 horas en presencia de K_2SO_4 .

1.9. El $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ como fotocatalizador

Dentro de las familias de los tantalatos de metales alcalinotérreos, con fórmulas generales MTa_2O_6 y MTa_2O_7 (M = Mg, Ca, Sr y Ba), el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, con estructura perovskita laminar, es el que muestra la mayor actividad bajo radiación de luz ultravioleta, como se muestra en la **Figura 1.8**. Cabe mencionar que no se tienen reportes del $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido, para fines de comparación. El único artículo para $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ es el de Ikeda y col., en el que lo sintetizaron vía hidrotermal, obteniendo una

producción fotocatalítica de hidrógeno de $170 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$, cuando fue co-catalizado con NiO [49].

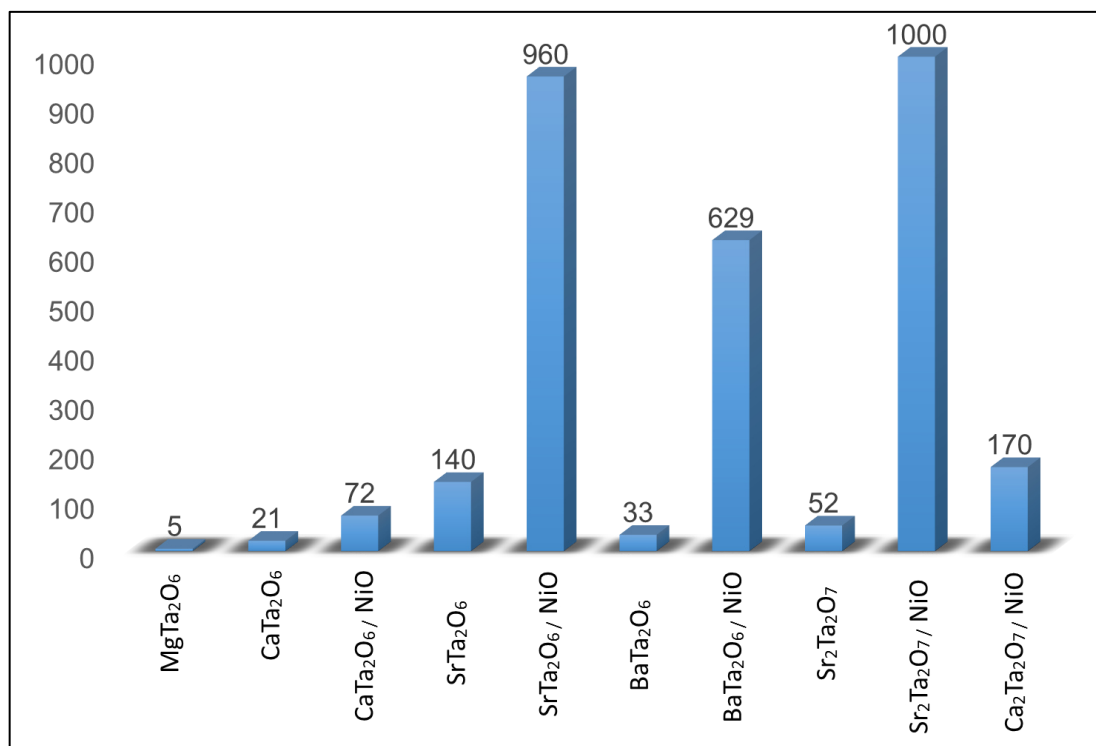


Figura 1.8 Comparación de producciones fotocatalíticas de hidrógeno en $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ de tantalatos de metales alcalinotérreos reportados en la literatura [21, 24, 29, 48]

El $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ha sido sintetizado por diferentes métodos, entre los que se encuentran, reacción en estado sólido [24], complejo polimerizable [33], hidrotermal [35] y solvocombustión [50], siendo el sintetizado por el método de complejo polimerizable co-catalizado con NiO (0.15 % P) el que muestra la mayor actividad para la producción de hidrógeno, con $3517 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$. Ésto lo

asociaron con el balance entre el número de defectos de la red cristalina y el área superficial (**Figura 1.9**).

Adicionalmente se ha estudiado el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ dopado con nitrógeno y soportado en Grafeno, como sustrato para ayudar a una mejor absorción de la luz visible y un mejor acarreo de los electrones. Este compuesto, el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ $\times \text{N}_x$, exhibió un aumento significativo de absorción en la radiación de luz visible y una mejora en la producción fotocatalítica de H_2 de 87 % bajo radiación solar. Cuando se utilizó grafeno como sustrato, la actividad se incrementó en un 177 %, en comparación con el material puro (**Figura 1.9**) [40].

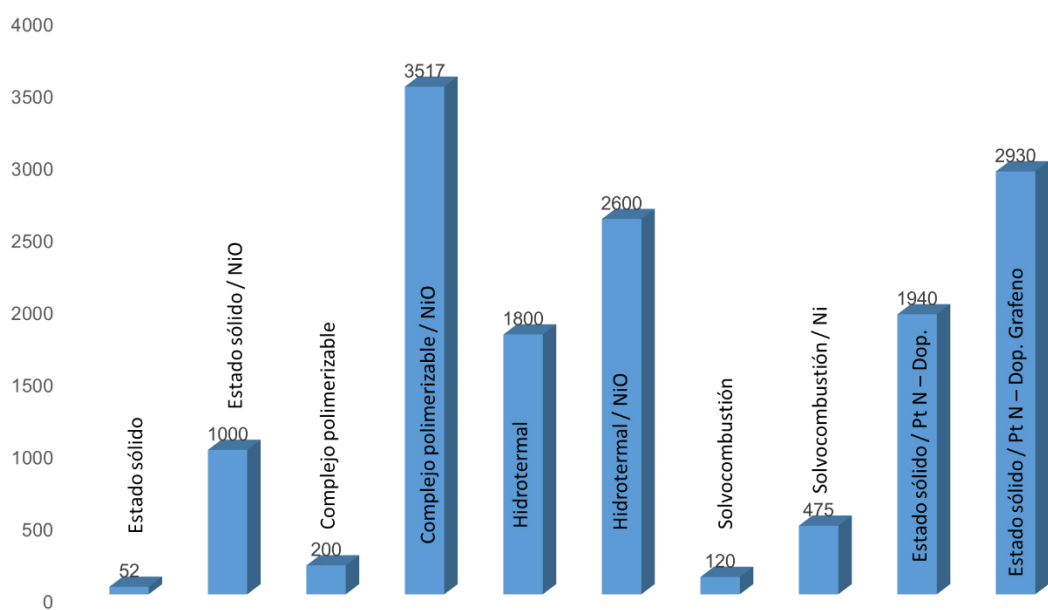


Figura 1.9 Producción fotocatalítica de hidrógeno en $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ reportados en la literatura científica [24, 33, 36, 41, 49]

De acuerdo con lo anterior, se planteó el uso de los óxidos metálicos $M_2Ta_2O_7$ ($M = Ca, Sr$) y MTa_2O_6 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$), como materiales semiconductores, para llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno, la utilización de sulfuro de cadmio (CdS) como cocatalizador, con el fin de disminuir su “band gap” y que de esta manera los catalizadores absorban la radiación del espectro de luz visible, mejorando de esta manera las propiedades fotocatalíticas de los materiales sintetizados.

1.10. Justificación

En la actualidad es necesario incrementar el uso de energías renovables amigables con el ambiente, siendo la producción fotocatalítica de hidrógeno una de las más prometedoras, debido al alto poder calorífico del mismo. Diversos semiconductores basados en el óxido de tántalo han mostrado las propiedades adecuadas para la producción de hidrógeno bajo radiación ultra violeta, especialmente cuando se usan metales como co-catalizadores.

Por otro lado, recientemente también se ha reportado que los sulfuros han mostrado buenas propiedades como co-catalizadores. A pesar de que la fotocorrosión los hace inadecuados para la oxidación del agua, presentan propiedades ópticas y electrónicas que los hacen excelentes candidatos para este papel. Entre éstas se encuentran, la generación de más de un par hueco electrón, su repuesta en la región visible del espectro solar, sus altas eficiencias cuánticas y su tendencia a mostrar confinamiento cuántico. Además, el uso de un agente de sacrificio evitará el fenómeno de fotocorrosión, aumentando la eficiencia del sistema.

Con base a lo anterior, este proyecto de tesis es viable para lograr una mejora en la producción fotocatalítica de hidrógeno de los materiales basados en el óxido de tántalo con la utilización de CdS como co-catalizador y el uso de agentes de sacrificio para inhibir la fotocorrosión.

1.11. Hipótesis

El uso de sulfuro de cadmio (CdS) como co-catalizador y la utilización de agente de sacrificio (Na_2SO_3) mejorará la producción fotocatalítica de hidrógeno de los materiales $\text{M}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) y MTa_2O_6 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) sintetizados mediante el método hidrotermal en medio alcalino y la reacción en estado sólido, retrasando la recombinación del par hueco–electrón, bajo radiación ultra violeta.

1.12. Objetivos:

1.12.1. Objetivo general

Evaluar la producción fotocatalítica de hidrógeno de los materiales $\text{M}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) y MTa_2O_6 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) utilizando sulfuro de cadmio (CdS) como co-catalizador, bajo condiciones de luz ultravioleta, además del estudio del efecto de la concentración del CdS en la producción de hidrógeno y explicar el mecanismo de reacción de producción de hidrógeno.

1.12.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar los materiales $M_2Ta_2O_7$ ($M = Ca, Sr$) y MTa_2O_6 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$), mediante el método hidrotermal en medio alcalino y la reacción en estado sólido.
2. Realizar pruebas de producción fotocatalítica de hidrógeno de los materiales sintetizados.
3. Impregnar los materiales de más altas actividades fotocatalíticas con CdS mediante el método de baño químico.
4. Realizar pruebas de producción fotocatalítica de hidrógeno de los materiales sintetizados con co-catalizador.
5. Realizar pruebas de producción fotocatalítica de hidrógeno de los materiales sintetizados con co-catalizador utilizando sulfito de sodio (Na_2SO_3), como agente de sacrificio.
6. Explicar el mecanismo de la reacción fotocatalítica.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología experimental realizada para la síntesis de los materiales utilizados y se detalla el procedimiento aplicado para la impregnación de CdS sobre estos y se mencionan las técnicas de caracterización utilizadas. Adicionalmente, se evaluó la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de la separación de la molécula del agua bajo diferentes condiciones. En la **Figura 2.1** se muestra esquemáticamente el procedimiento experimental del trabajo realizado.

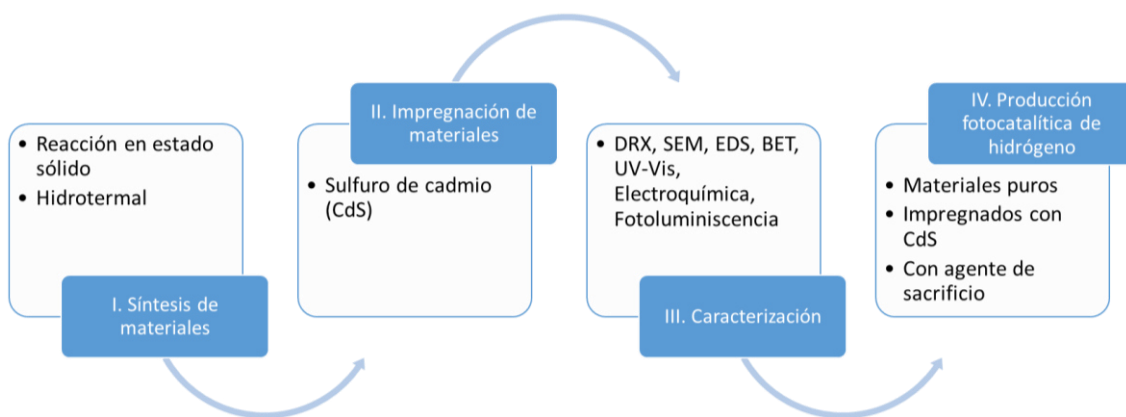


Figura 2.1 Esquema del procedimiento experimental realizado

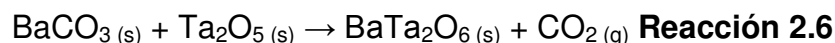
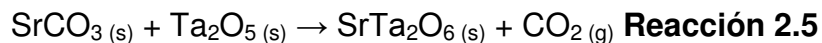
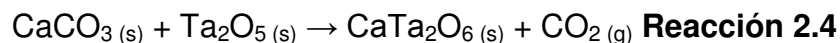
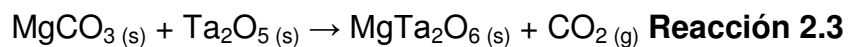
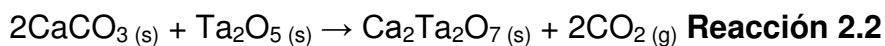
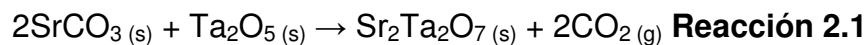
2.1. Síntesis de los materiales

2.1.1. Síntesis de tantalatos $M_2Ta_2O_7$ ($M = Ca, Sr$) y MTa_2O_6 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) por reacción en estado sólido

La síntesis por reacción en estado sólido es el método más usado y simple para la preparación de materiales sólidos inorgánicos. Se basa en la mezcla de los precursores sólidos y su calentamiento a altas temperaturas durante periodos prolongados [51].

Los materiales fueron sintetizados por la vía de reacción en estado sólido, tomando como precursores al pentóxido de tántalo (Ta_2O_5 99.98% de pureza marca Sigma Aldrich) y a los carbonatos de magnesio, calcio, estroncio y bario ($CaCO_3$, $SrCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$ 99.98% de pureza marca Sigma Aldrich).

Los precursores fueron previamente secados a 100 °C, hasta llevarlos a peso constante y asegurar la eliminación total de la humedad. De esta manera se evita la formación de hidróxidos en la reacción. Se calcularon las cantidades estequiométricas de cada uno de los precursores para obtener la fase cristalina deseada de cada material, de acuerdo con las **reacciones 2.1 a la 2.6**. Se pesaron estas cantidades y se realizó una molienda manual en un mortero de ágata adicionando 5 ml de acetona, hasta que ésta se evaporó por completo, para homogenizar la muestra.



La mezcla de los precursores homogenizados se colocó en crisoles de platino; en el cual, previo a los tratamientos térmicos para llevar a cabo la reacción en estado sólido, se llevó a cabo un tratamiento de descarbonatación a 800 °C, para eliminar el CO₂ presente en los carbonatos y obtener así los óxidos necesarios para la reacción en estado sólido. Los tratamientos térmicos para la descarbonatación se realizaron en una mufla de alta temperatura, con una rampa de calentamiento de 1 °C por minuto a 800 °C durante 12 horas en atmosfera de aire, aplicando un enfriamiento rápido a temperatura ambiente.

Posteriormente, la mezcla descarbonatada se sometió a tratamientos térmicos de 12 horas, incrementando la temperatura en 100 °C entre cada tratamiento con una rampa de calentamiento de 1 °C por minuto, hasta el punto de equilibrio de cada material, en el que la fase presente es estable bajo condiciones termodinámicas, para llevar a cabo la reacción en estado sólido [51]. En la **Tabla 2.1** se muestran las temperaturas de equilibrio para las fases deseadas de las reacciones llevadas a cabo.

Tabla 2.1 Temperaturas de equilibrio para los materiales sintetizados por reacción en estado sólido

Material	Temperatura de equilibrio (°C)
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	1200
$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	1300
MgTa_2O_6	1300
CaTa_2O_6	1200
SrTa_2O_6	1000
BaTa_2O_6	1100

2.1.2. Síntesis de tantalatos $\text{M}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (M = Ca, Sr) por método hidrotermal

El método de síntesis hidrotermal se basa en el calentamiento de los precursores disueltos en agua, a temperaturas de entre 100 y 500 °C, dentro de reactores sellados, provocando una presión autógena alta, o conectados a controladores de presión externos, lo que genera una alta disolución de los reactivos y, a su vez, una alta área superficial del material obtenido [51].

En la síntesis de los materiales tantalatos $\text{M}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (M = Ca, Sr) vía hidrotermal se utilizaron como precursores los nitratos de calcio y estroncio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 99.98% de pureza marca Sigma Aldrich), y etoxido de Tántalo ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 99.98% de pureza marca Sigma Aldrich).

Se calcularon las cantidades estequiométricas para la fase deseada de cada material, se pesaron estas cantidades y se disolvieron en etanol absoluto. Posteriormente fueron llevados a un reactor de 65 ml de capacidad, con 40 ml hidróxido de amonio 0.1 M, previamente añadido a un pH de 9.3 para todos los casos. La síntesis se llevó a cabo en una estufa, a diferentes temperaturas, durante diferentes periodos de tiempo, como lo muestra la **Tabla 2.2**. Para finalizar, el producto de la reacción se filtró a vacío y se secó a 100 °C en una estufa.

Tabla 2.2 Condiciones de reacción para la síntesis vía hidrotermal

Material	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (horas)
$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	120	12
		24
		48
		120
	100	24
	180	
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	120	12
		24
		48
		120
	100	24
	180	

2.2. Impregnación de CdS sobre $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido y método hidrotermal

La impregnación de los materiales se realizó por medio de baño químico con una solución que contiene 25 mL de solución de acetato de cadmio 0.007 M ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 98% de pureza marca Sigma Aldrich), 25 mL de una solución de tiourea 0.05 M (NH_2CSNH_2 99% de pureza marca Sigma Aldrich) e hidróxido de amonio 3 M y 5 mL de solución de ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ marca Sigma Aldrich).

De esta solución se tomarán diferentes volúmenes aforando a 50 mL con agua desionizada, en caso de ser necesario, para hacer las impregnaciones sobre el material, a diferentes tiempos como se muestra en la **Tabla 2.3**.

Las impregnaciones se realizaron en una plancha de calentamiento con agitación constante, a una temperatura regulada de entre 80 y 85 °C, colocando 0.5 g del material a impregnar bajo las condiciones mostradas en la **Tabla 2.3**, posteriormente los materiales impregnados fueron filtrados a vacío y secados en una estufa a 80 °C.

Tabla 2.3 Condiciones de baño químico utilizadas para la impregnación con CdS

mL de solución	Tiempo de reacción (minutos)
10	30
	60
	90
	120
30	30
	60
	90
	120
50	30
	60
	90
	120

2.3. Caracterización de los materiales puros e impregnados

Para determinar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y electroquímicas de los materiales sintetizados, se realizó la caracterización fisicoquímica mediante las técnicas de análisis de Difracción de Rayos X (DRX),

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (UV-Vis), Fisisorción de nitrógeno (BET) y pruebas de caracterización Electroquímica.

2.3.1. Caracterización por difracción de rayos X

La caracterización estructural por Difracción de Rayos X permite la identificación de estructuras cristalinas y los parámetros de red, entre otras características, a partir de la composición de los materiales.

Para la identificación de la fase cristalina presente en los materiales se utilizó la caracterización por medio de Difracción de Rayos X (DRX) con un equipo DRX Bruker D8 Advance. Las muestras se corrieron en un intervalo de 2θ , de 10 a 70 grados, utilizando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ 1.5406 Å. Posteriormente, la identificación de las fases se realizó utilizando la base de datos Powder Diffraction File (PDF) contenida en el software EVA.

2.3.2. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de barrido permite la caracterización de las propiedades microestructurales de los materiales, con esta técnica se puede apreciar la morfología de estos con la utilización de imágenes magnificadas.

Para determinar la morfología y el tamaño de las partículas presentes en los materiales puros e impregnados con CdS se utilizó un microscopio JEOL modelo JSM 6490 LV, equipado con un detector de energía dispersiva (EDS) Oxford. A su vez, se realizó un análisis EDS para determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en los materiales sintetizados y para, el caso de los materiales impregnados con CdS, determinar la cantidad de éste presente. Adicionalmente se tomaron imágenes de mapas de puntos para observar la homogeneidad del co-catalizador impregnado, utilizando un equipo Hitachi S-5500 Scanning Transmission Electron Microscope.

2.3.3. Determinación de área superficial

La determinación del área superficial se realizó mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno. Ésta ocurre cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, produciéndose un equilibrio entre las moléculas absorbidas y las moléculas en fase gaseosa. Este equilibrio depende de la presión y la temperatura del gas utilizado. Mediante la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se obtiene una isoterma de adsorción, la que permite calcular el área superficial del sólido, así como el tamaño del poro y su distribución. El método más utilizado para esta determinación es el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET). Para este caso se utilizó el equipo Quantachrome NOVA 2000e, que utiliza la fisisorción con N₂.

2.3.4. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y espectroscopía de fotoluminiscencia

La determinación del ancho de banda prohibida (E_g) de los materiales semiconductores se obtiene a partir de la espectroscopía de reflectancia difusa. Esto se debe a que el ancho de banda prohibida está asociado directamente con el tipo de energía necesaria, ultravioleta o visible, para la generación del par hueco (h^+) – electrón (e^-) en este tipo de materiales.

Para su determinación se utilizaron los materiales en polvo, realizando un barrido en longitud de onda de 800 a 200 nm, en un equipo Espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35 Perkin Elmer Corporation y se utilizó la función Kubelka-Munk calculada por el equipo, la que se graficó y en ésta se extrapoló al eje de las X la pendiente más pronunciada en el espectro de absorción. Con esto se obtuvo un valor en longitud de onda que se aplicó en la ecuación de la energía.

La técnica de espectroscopia de fotoluminiscencia se utilizó como medida de recombinación de las cargas fotogeneradas. Las muestras se excitaron a una longitud de onda de 254 nm y el espectro se obtuvo usando un slit de 5 nm. Las muestras se analizaron en un Espectrofotómetro de fotoluminiscencia, Agilent Technologies.

2.3.5. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los materiales se realizó mediante dos técnicas. Estas técnicas generalmente se realizan en una celda con 3 electrodos, bajo condiciones potenciostáticas. Estas técnicas se utilizan para determinar las siguientes propiedades: el potencial de banda plana, la tasa de recombinación del par hueco – electrón, así como el potencial de reducción para la reacción de evolución de hidrógeno.

En la cronoamperometría se mide la fotocorriente del material semiconductor con respecto al tiempo, con el propósito de conocer la estabilidad del material. Por otro lado, se utilizó la espectroscopía de impedancia electroquímica, para determinar las propiedades eléctricas y el potencial de banda plana de los materiales semiconductores.

Las pruebas se realizaron utilizando una celda con tres electrodos: un electrodo estándar de referencia Ag/AgCl en 3M KCl, un contra electrodo de Pt y con los materiales sintetizados como electrodos de trabajo, todos éstos en una solución acuosa 0.5 M Na₂SO₄ como electrolito, utilizando un equipo Potenciostato AUTOLAB 302N.

2.4. Pruebas de producción fotocatalítica de hidrogeno

Los materiales sintetizados se evaluaron para la producción fotocatalítica de hidrógeno, a partir de la reacción de descomposición de la molécula de agua. Ésta se realizó para cada uno de los materiales sintetizados puros, impregnados con CdS y con el uso de agente de sacrificio.

Las pruebas de producción fotocatalítica de hidrógeno se llevaron a cabo en un reactor de vidrio con recirculación de agua, en una relación peso / volumen (g/L) de 1:2, adaptado a un cromatógrafo de Shimadzu GC-2014, utilizando nitrógeno como gas acarreador para la cuantificación del hidrogeno producido, utilizando el valor del área bajo la curva de la gráfica expresada en Volts²/seg obtenida al tomar la muestra, transformándolo a μ moles de H₂, con la ayuda de un factor obtenido con una curva de calibración, en una relación peso / volumen (g/L) de 1:2.

Se pesaron 0.1 g de los materiales sintetizados en 200 mL de agua desionizada. Los análisis se realizaron por triplicado bajo, radiación ultravioleta, con una lámpara de mercurio ultravioleta con longitud de onda de 254 nm durante 3 horas, tomando una muestra cada 30 minutos. Ésta se realizó para cada uno de los materiales sintetizados puros, Sr₂Ta₂O₇ impregnado con CdS y con el uso de agente de sacrificio.

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En el presente capítulo se detallan los resultados de la caracterización de los materiales sintetizados $M_2Ta_2O_7$ ($M = Ca, Sr$) y MTa_2O_6 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$), por los diferentes métodos, puros e impregnados con CdS. Adicionalmente se detallan los resultados de las pruebas de producción fotocatalítica de hidrógeno.

3.1. Caracterización de los materiales MTa_2O_6 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) y $M_2Ta_2O_7$ ($M = Ca, Sr$) sintetizados puros e impregnados

3.1.1. Caracterización estructural de los materiales por difracción de rayos X (DRX)

3.1.1.1. Materiales sintetizados por reacción en estado sólido

Se realizó la caracterización estructural después de cada periodo de tratamiento térmico, durante la reacción en estado sólido. En la **Figura 3.1** se

muestran los difractogramas correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos a los que fue sometido el MgTa_2O_6 .

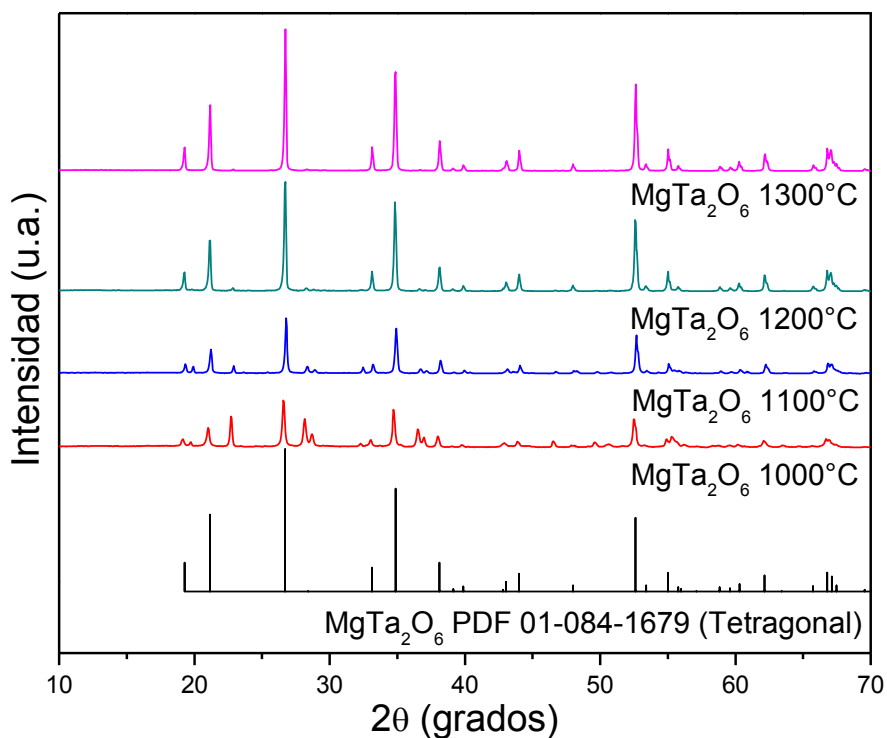


Figura 3.1 Difractogramas del MgTa_2O_6 sintetizado por estado sólido

En la **Figura 3.1** se puede observar que el material calcinado a los 1000 °C presenta reflexiones correspondientes a la fase MgTa_2O_6 PDF 01-084-1679 (Tetragonal), indicando que a dicha temperatura se encuentra presente la fase cristalina deseada. A los 1200 °C se aprecian reflexiones que corresponden a la fase (Hexagonal) del MgTa_2O_6 . A los 1300 °C las reflexiones coinciden totalmente con la fase deseada. De esta manera se concluye que se obtuvo el

material MgTa_2O_6 a 1300°C . El material utilizado para las pruebas de producción fotocatalítica de hidrógeno fue el sintetizado a dicha temperatura.

En la **Figura 3.2** se presentan los difractogramas correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos a los que fue sometido el CaTa_2O_6 . En éste se muestra que a los 1100°C se encuentran presentes reflexiones correspondientes a la fase CaTa_2O_6 PDF 01-073-1590 (ortorrómbica) indicando que ya se encuentra presente la fase deseada del material. A los 1200°C las reflexiones corresponden a la fase deseada del CaTa_2O_6 con estructura ortorrómbica, con trazas de la fase CaTa_2O_6 PDF 00-015-0679 (Hexagonal).

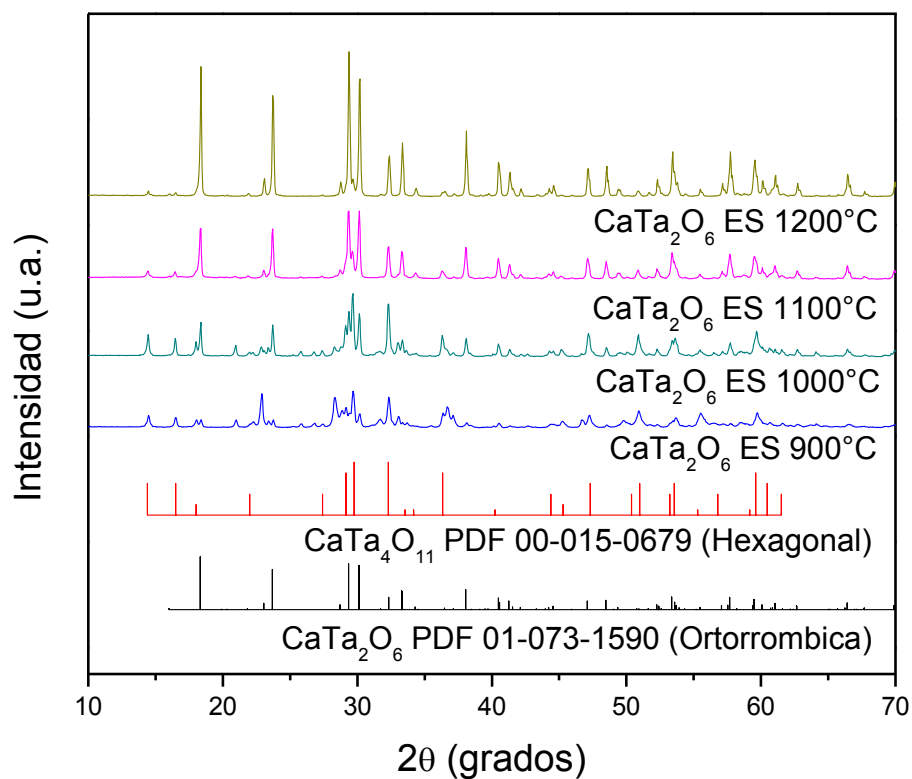


Figura 3.2 Difractogramas de CaTa_2O_6 sintetizado por estado sólido

Los difractogramas correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos a los que fueron sometidos los reactivos utilizados para obtener el SrTa_2O_6 se presentan en la **Figura 3.3**. La fase pura del SrTa_2O_6 (PDF 01-077-0943) con estructura ortorrómbica se obtuvo a 1000 °C.

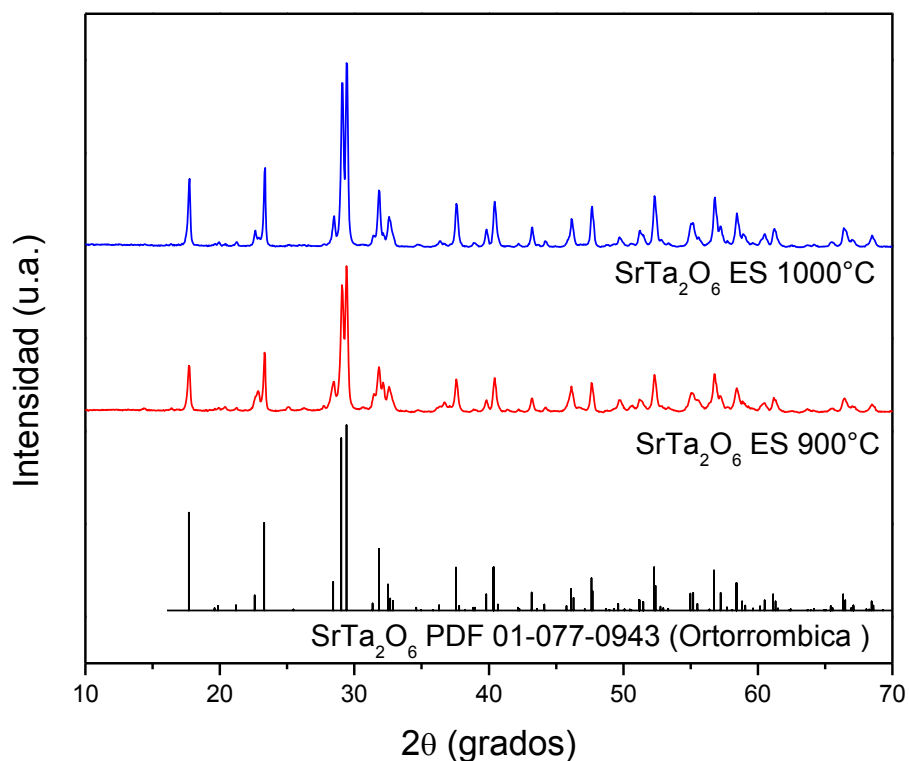


Figura 3.3 Difractogramas de SrTa_2O_6 sintetizado por estado sólido

Se presentan en la **Figura 3.4** los difractogramas correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos a los que fue sometida la mezcla estequiométrica de los precursores utilizados para obtener el BaTa_2O_6 por reacción en estado sólido. En esta figura es posible observar a 1000 °C todas las reflexiones correspondientes a la fase BaTa_2O_6 PDF 01-020-0146, con

estructura ortorrómbica. Conforme se aumenta la temperatura y el tiempo de reacción a 1100 °C (durante 24 horas), se observa un incremento en su cristalinidad, manteniéndose estable la estructura. Al calcinar el material a una temperatura de 1200 hasta 1400 °C, se observaron las reflexiones correspondientes a la fase BaTa_2O_6 PDF 01-020-0821 con estructura hexagonal.

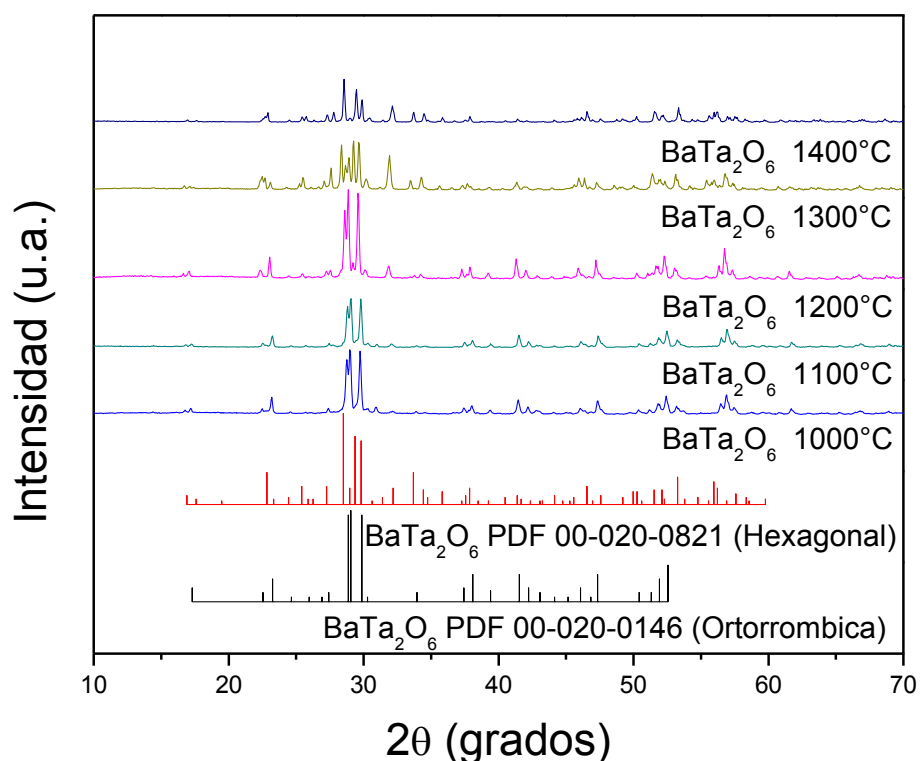


Figura 3.4 Difractogramas de BaTa_2O_6 sintetizado por estado sólido

En La **Figura 3.5** se muestran los difractogramas correspondientes a las diferentes temperaturas a las que fueron tratadas las mezclas estequiométricas para obtener la fase $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ PDF 00-044-1008 con estructura hexagonal, sintetizados por reacción en estado sólido. A los 1100 °C se observan

reflexiones de esta fase, lo que indica que el material empezó a cristalizar. Se puede apreciar que a los 1300 °C las reflexiones concuerdan, en su mayoría, con la fase hexagonal del material, con pequeñas trazas de la fase tetragonal del mismo. Se realizó un tratamiento térmico posterior a 1400 °C; sin embargo, el difractograma de éste no mostró diferencias. De esta manera se concluye que desde los 1300 °C es posible obtener la fase pura del $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

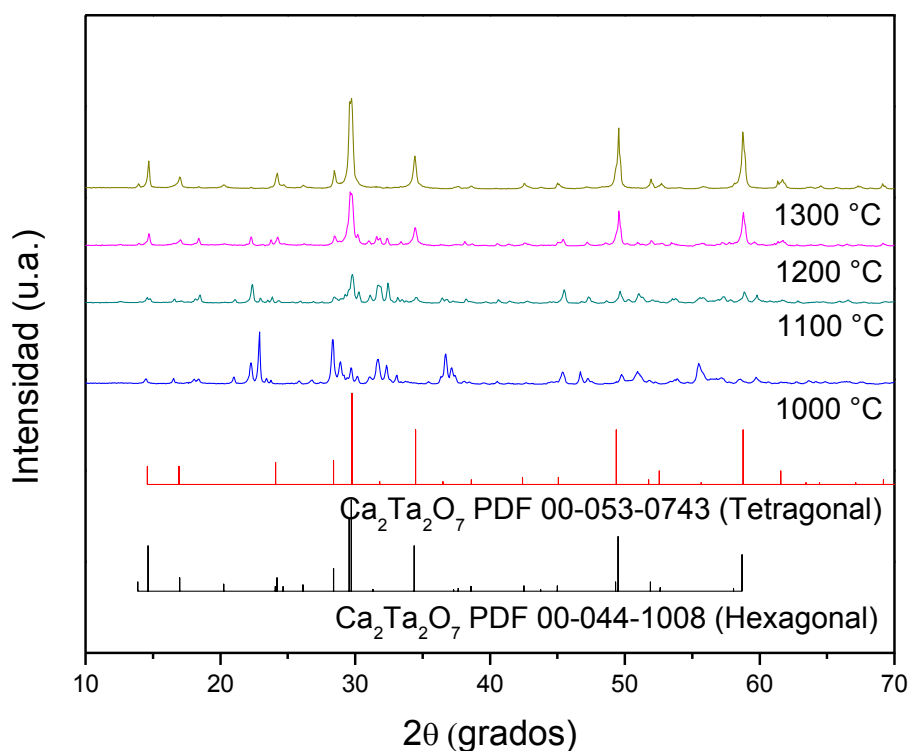


Figura 3.5 Difractogramas de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido

En la **Figura 3.6** se presentan los difractogramas correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos a los que fueron sometidos los precursores

para obtener el compuesto deseado: $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. A los 1200 °C todas las reflexiones corresponden a la fase ortorrómbica (PDF 01-070-0248).

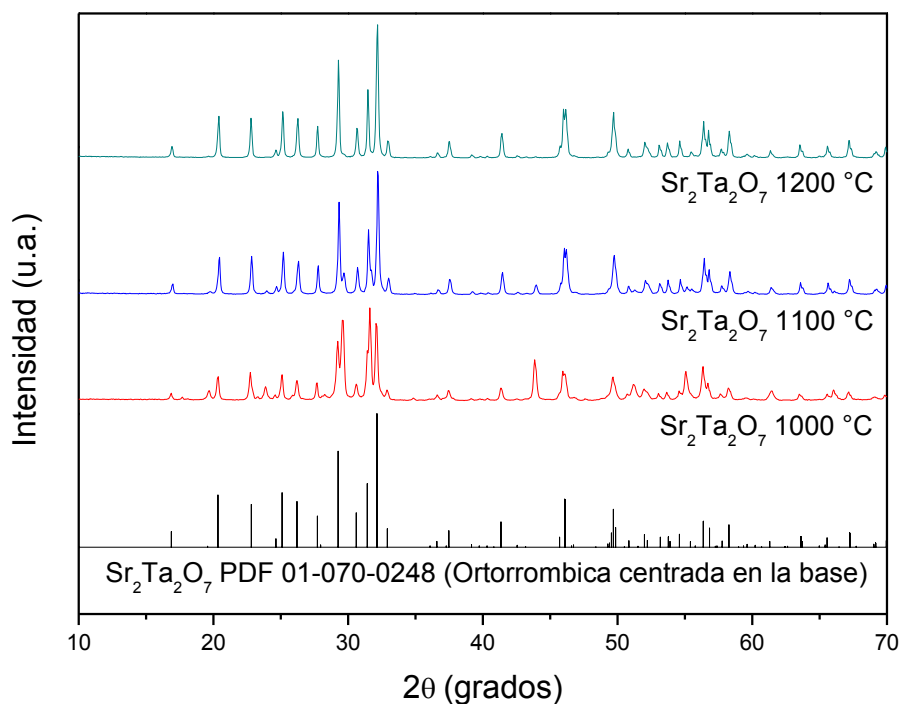


Figura 3.6 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido

3.1.1.2. Materiales sintetizados vía hidrotermal

Los materiales sintetizados por el método hidrotermal a 120 °C, durante diferentes periodos de tiempo (entre 24 y 120 horas), utilizando NH_4OH 0.1 M para modificar la constante dieléctrica del agua y obtener las fases; sin necesidad de calcinar se analizaron por difracción de rayos X. Para el material sintetizado de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ se observó en la **Figura 3.7** que presenta una fase

cúbica centrada en las caras con reflexiones correspondientes a la tarjeta PDF 01-074-1355.

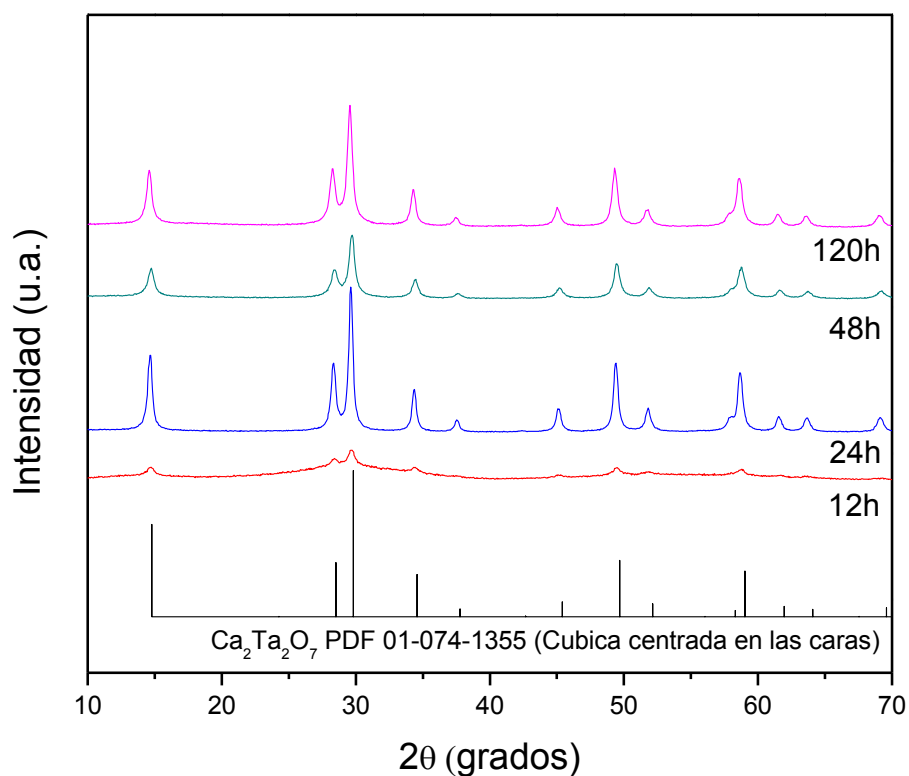


Figura 3.7 Difractograma de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ hidrotermal a 120°C , durante diferentes periodos de tiempo

Por otra parte, el material de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por método hidrotermal bajo las mismas condiciones presentó reflexiones en la fase cúbica centrada en las caras, lo cual se puede observar en la **Figura 3.8**. Asimismo, se muestra que al tiempo de 12 h no se logró obtener la fase cristalina; sin embargo, a las

24 h y 48 h se observa la presencia de pequeñas reflexiones correspondientes al material $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, mas definidas a las 48 h, y 120 h se alcanza una cristalización completa del material.

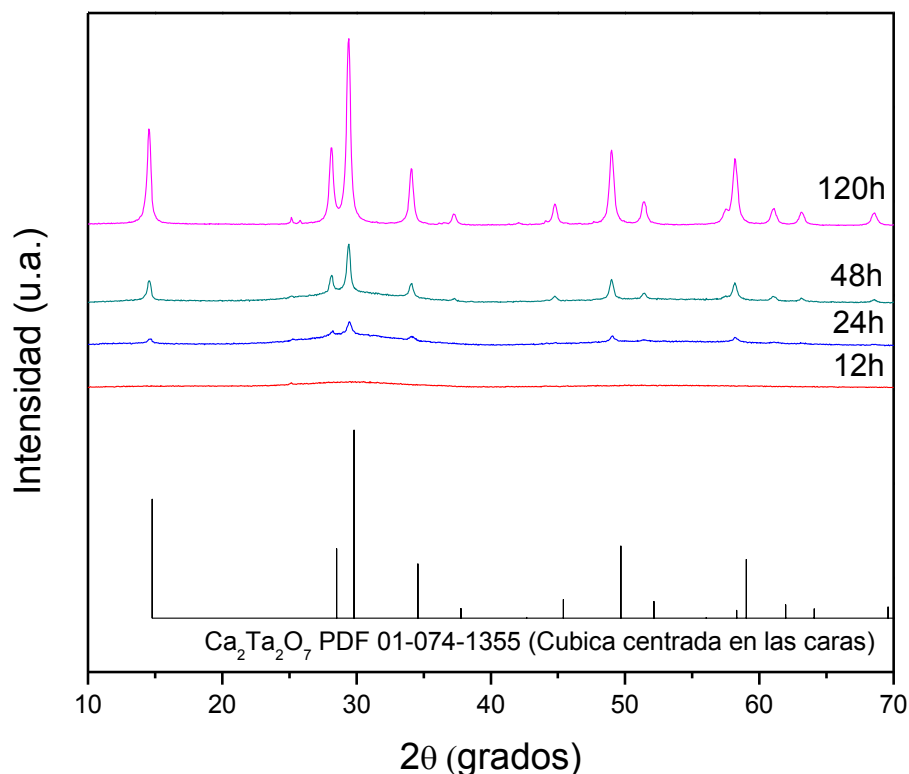


Figura 3.8 Difractograma de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ hidrotermal a 120°C , durante diferentes periodos de tiempo

Estos resultados indican que la cinética de nucleación y crecimiento es más lenta para el tantalato de estroncio que para el tantalato de calcio. Esto se puede atribuir al tamaño del catión, que es de 197 pm para Ca^{2+} y 215 pm para Sr^{2+} , lo que provoca una tasa de difusión menor para los iones estroncio en la red

cristalina. Cabe mencionar que ambos compuestos tienen estructura pirocloro y son isoestructurales.

3.1.1.3. Materiales impregnados

Adicionalmente, se realizó el análisis por difracción de rayos X para las muestras de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado, tanto por reacción en estado sólido, como los sintetizados vía hidrotermal e impregnados en baño químico con diferentes concentraciones de solución y a diferentes tiempos. En las **Figuras 3.9, 3.10 y 3.11** se muestran los DRX de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido, impregnado con CdS. Se observó que los materiales de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ no sufren ningún cambio en su estructura cristalina durante el proceso de impregnación. Asimismo no se logró observar la presencia de reflexiones correspondientes al CdS en ninguno de los materiales impregnados.

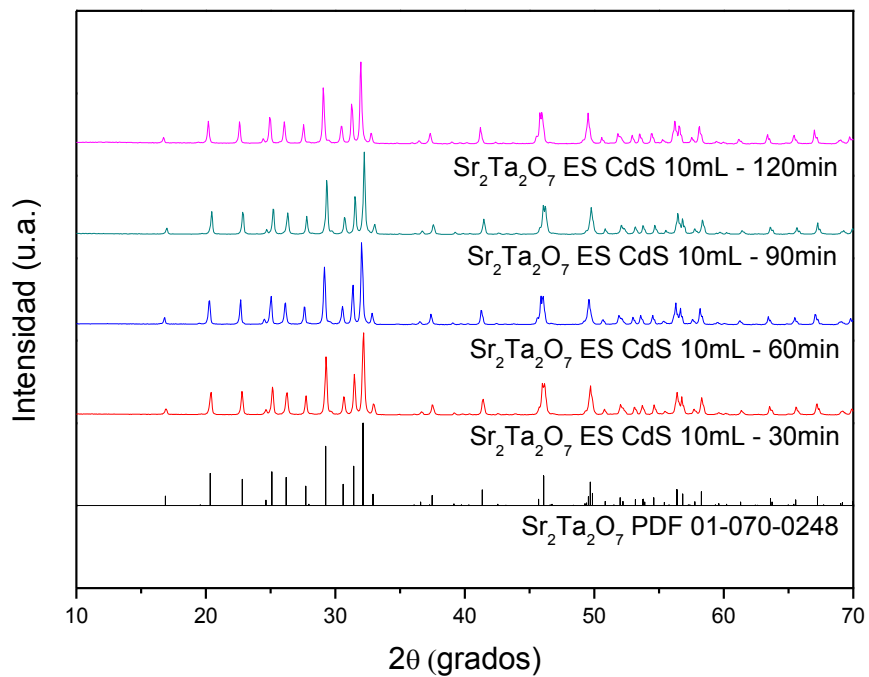


Figura 3.9 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido impregnado con CdS con 10 mL de solución, a diferentes tiempos

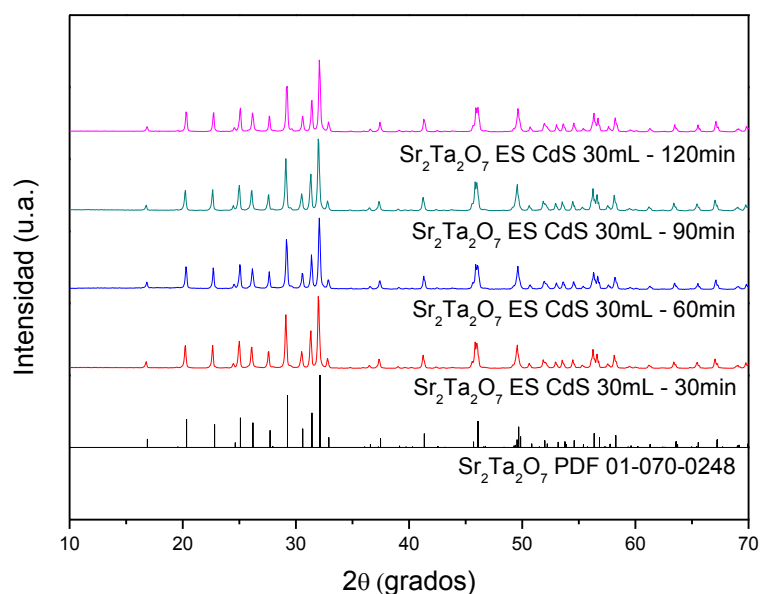


Figura 3.10 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido impregnado con CdS con 30 mL de solución, a diferentes tiempos

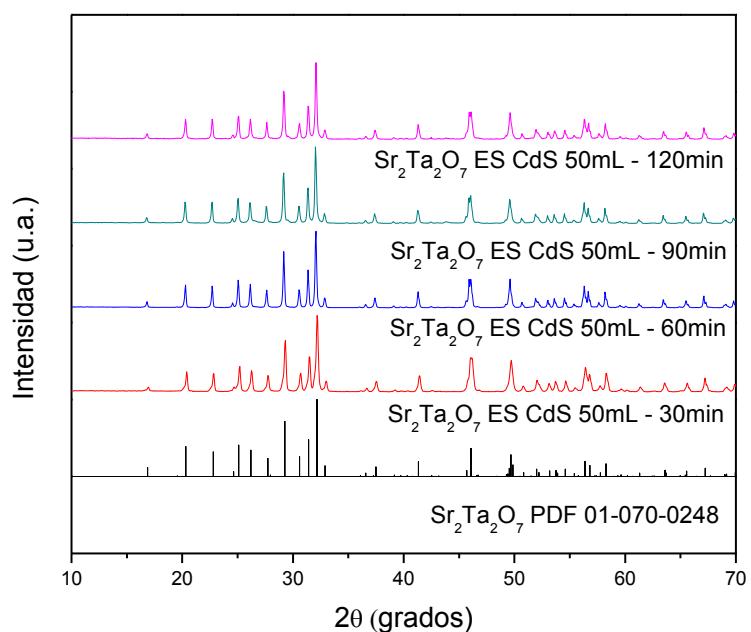


Figura 3.11 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido impregnado con CdS con 50 mL de solución, a diferentes tiempos

Por otra parte, los difractogramas de rayos X de los materiales de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizados por vía hidrotermal e impregnada con CdS presentados en las **Figuras 3.12, 3.13 y 3.14** muestran que de igual manera que en los materiales preparados por estado sólido no ocurre ningún cambio en su estructura cristalina. Asimismo no se logró detectar la presencia de reflexiones de CdS, debido a que las concentraciones depositadas son menores que el 5% de CdS sobre la superficie de las partículas del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

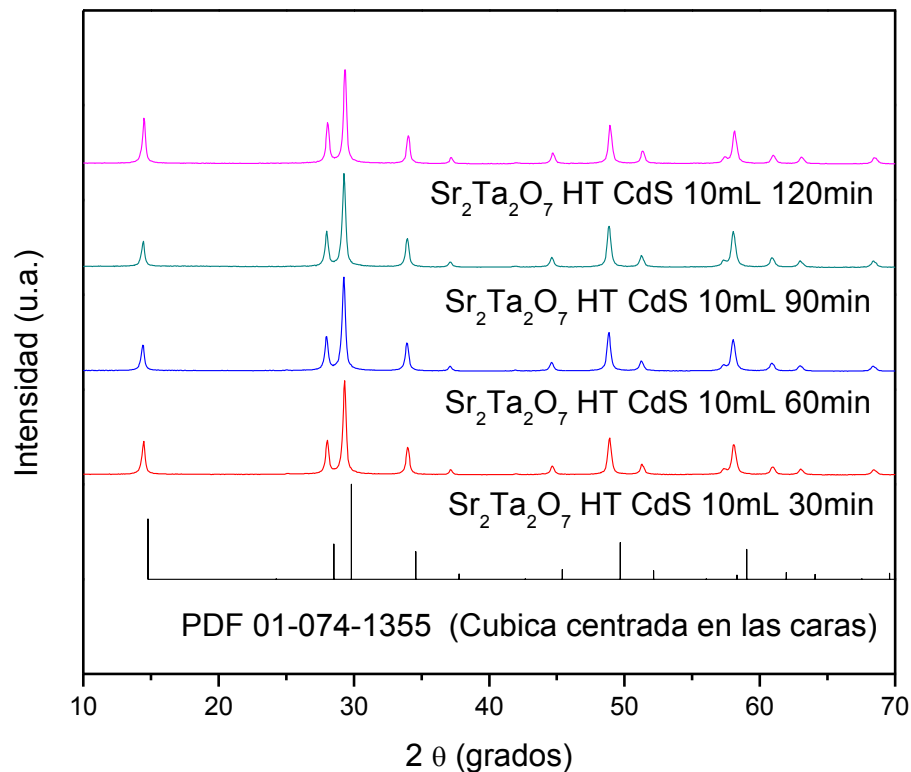


Figura 3.12 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS con 10 mL de solución, a diferentes tiempos

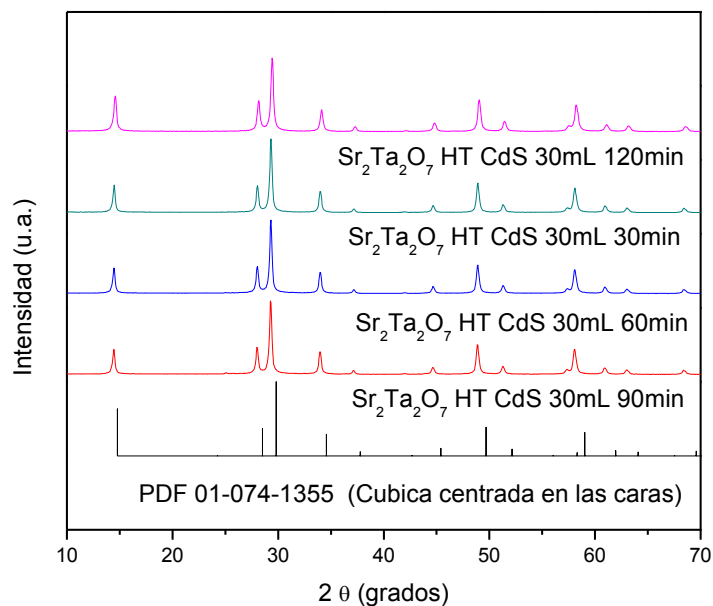


Figura 3.13 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS con 30 mL de solución, a diferentes tiempos

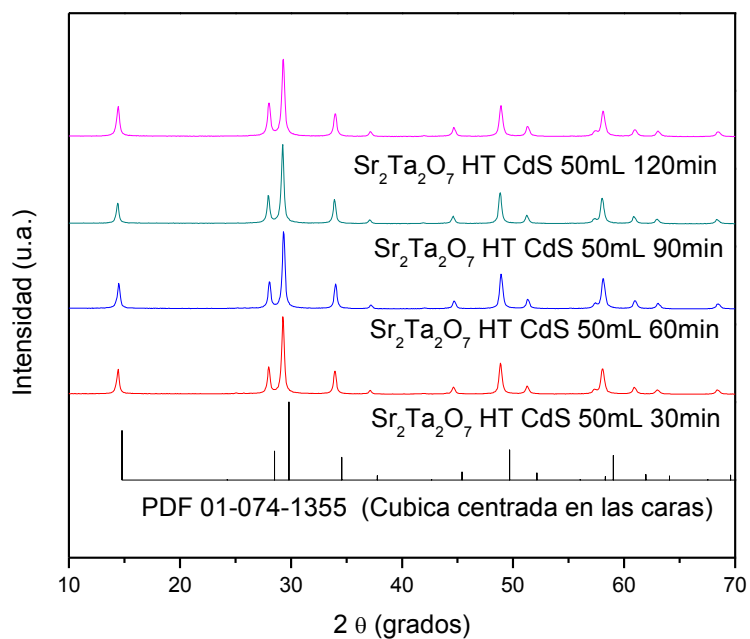


Figura 3.14 Difractogramas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS con 30 mL de solución, a diferentes tiempos

Por lo tanto, la cantidad impregnada de CdS en los materiales no es detectable por el equipo; sin embargo, la impregnación de CdS se comprobó mediante el uso de otras técnicas experimentales.

3.1.2. Caracterización morfológica y composición elemental de los materiales

Los materiales sintetizados por reacción en estado sólido y vía hidrotermal, así como los que fueron impregnados con CdS, se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido. Además, se realizó el análisis de composición elemental por EDS, para comprobar la presencia de CdS. En las micrografías mostradas en la **Figura 3.15** se observan los materiales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizados, tanto por el método hidrotermal, como por reacción en estado sólido. En el caso de los materiales sintetizados por método hidrotermal se logró observar partículas pequeñas aglomeradas; las que a su vez, forman partículas de un mayor tamaño, tanto para $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ como para $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Para el caso de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, se logró observar que el tamaño de la partícula es más pequeño y que se encuentran éstas más dispersas que las partículas de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

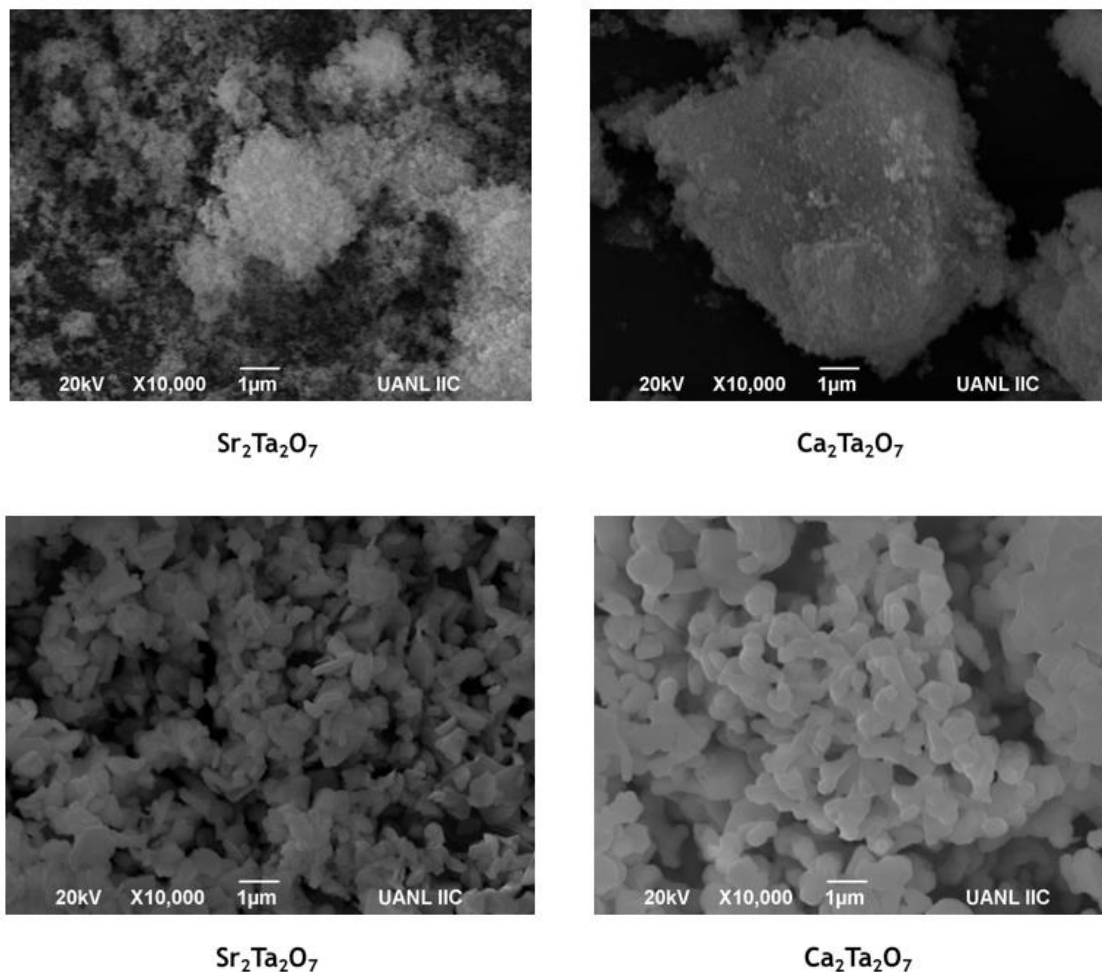


Figura 3.15 Micrografías SEM de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, sintetizados vía hidrotermal (arriba) y reacción en estado sólido (abajo).

Para determinar la presencia de CdS sobre la superficie del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ se analizaron las muestras por microscopía electrónica de transmisión, realizando un análisis de mapeo con el objetivo de mostrar la forma en la que fueron depositadas las partículas de CdS por baño químico. En la **Figura 3.16 A)** se presentan los resultados del análisis, donde se observa una morfología más definida del material con estructura laminar característica de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, así como partículas aglomeradas de CdS sobre ésta. En dicha figura se presentan

los resultados del análisis de composición elemental para el mismo material. En la parte C) de la **Figura 3.16**, se observa que se detectaron átomos de Sr, Ta y O, pertenecientes al material sintetizado y CdS pertenecientes al impregnado sobre el material. Asimismo, se presenta el mapeo de elementos presentes en la muestra analizada en la parte B) de la figura, lo que se explica con la **Figura 3.17**.

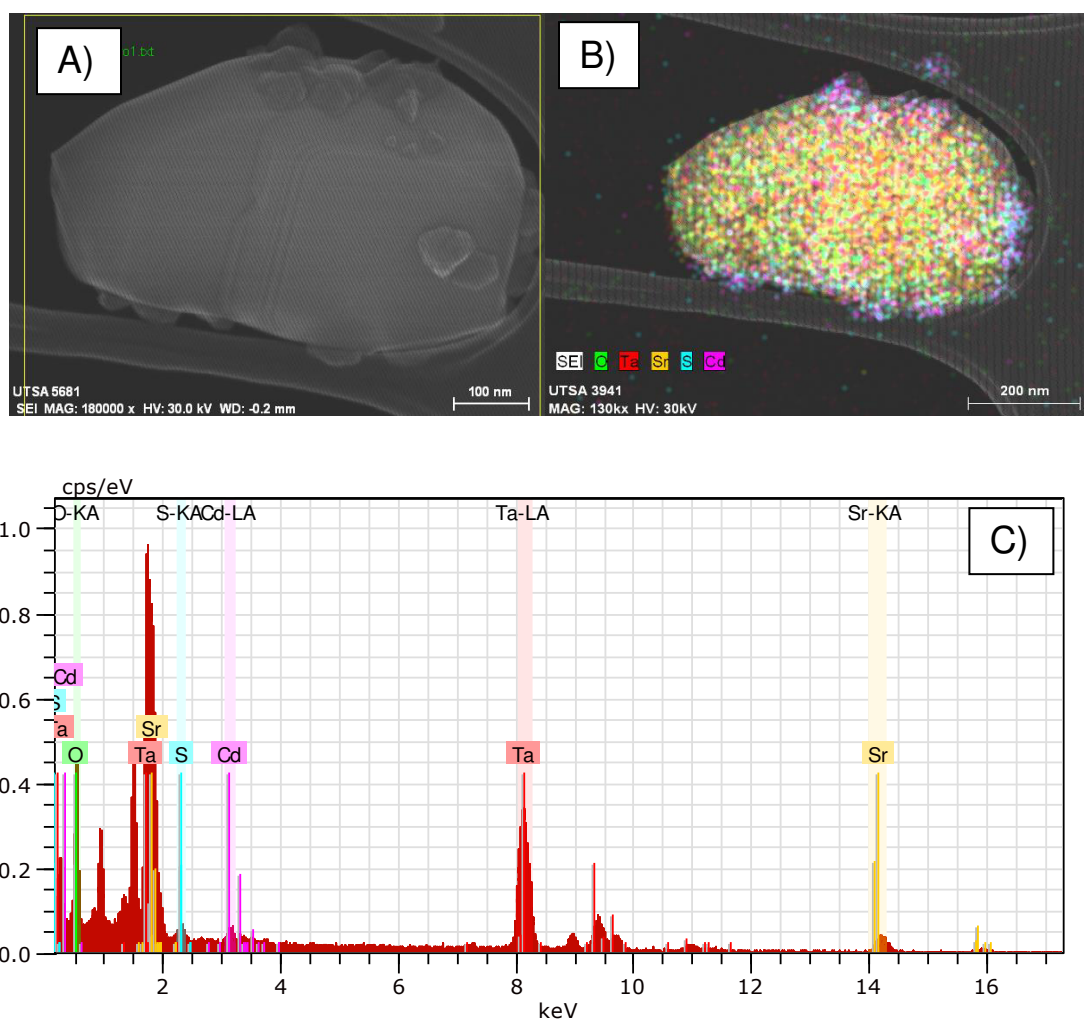


Figura 3.16 Microscopia Electrónica de Transmisión de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido impregnado con CdS, 30mL de solución, durante 120 minutos

Se observa en la **Figura 3.17** el mapeo correspondiente al $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido impregnado con CdS 30mL de solución, durante 120 minutos, donde los colores verde, rojo y amarillo corresponden a oxígeno, tántalo y estroncio, respectivamente, correspondientes al fotocatalizador $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$; mientras que el color azul y morado corresponden al azufre y al cadmio, respectivamente, el cual fue depositado por baño químico sobre el fotocatalizador. Se puede observar tanto al cadmio como al azufre depositados de forma homogénea sobre la toda la superficie el fotocatalizador.

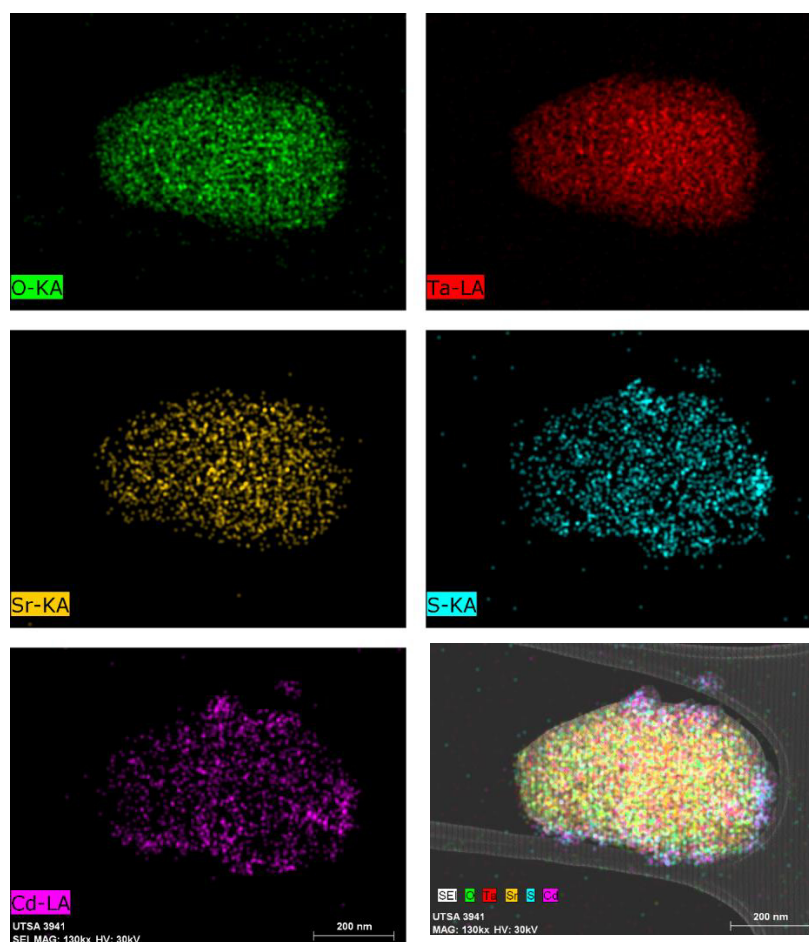


Figura 3.17 Mapeo de elementos de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido, impregnado con CdS, 30mL de solución, durante 120 minutos

En las partículas aglomeradas sobre la partícula más grande se observa, en su mayoría, la presencia de cadmio y azufre, lo cual indica que estas partículas son aglomerados del CdS impregnado sobre el material.

Esto se confirma con la **Figura 3.18**, que muestra el resultado del análisis transversal de la partícula, en la parte A). En la parte B) de la figura se muestra la composición elemental en corte realizado. Éste concuerda con la morfología de la partícula y con los resultados antes mencionados; además, se observa mayor concentración de Cd y S en los aglomerados antes mencionados, detectados con el incremento de la intensidad de la señal para Cd y S en las zonas donde se aprecian las partículas sobre el material (en la distancia de 600 a 775 nm), esto debido al tiempo de reacción prolongado, durante la impregnación por baño químico que propicia aglomerados; sin embargo, se tiene presencia de Cd y S en toda la partícula, tal como se muestra en el mapeo, lo cual indica una impregnación homogénea sobre toda la partícula de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

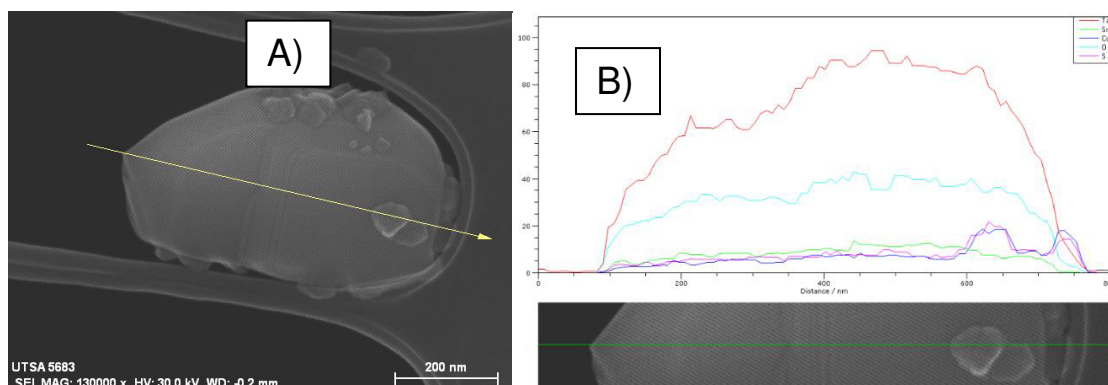
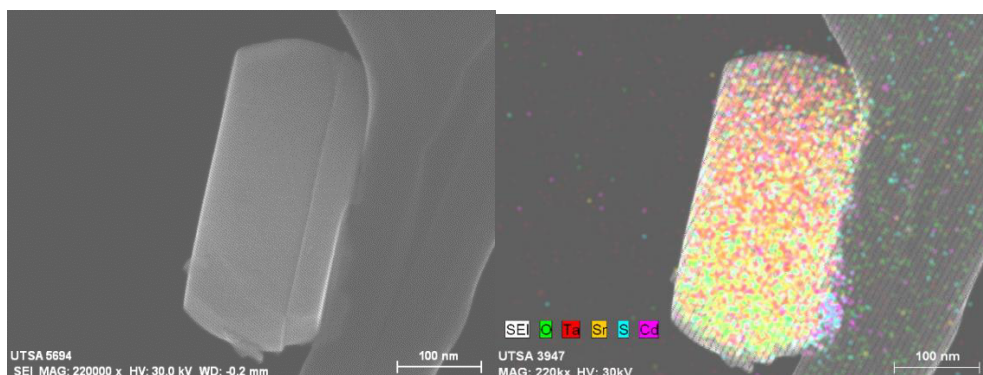


Figura 3.18 EDS transversal de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por estado sólido

impregnado con CdS, 30mL de solución, durante 120 minutos

De igual manera, el material $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal e impregnado con CdS 10 mL de solución durante 120 minutos fue sometido a análisis por microscopía electrónica de transmisión., de la misma forma como se mostró para el sintetizado por reacción en estado sólido. El análisis por EDS detectó la presencia de átomos de Sr, Ta y O, constituyentes del material fotocatalizador y Cd y S del co-catalizador impregnado sobre éste (**Figura 3.19**). Además, muestra una morfología más definida y con partículas de menor tamaño, en comparación con las sintetizadas por reacción en estado sólido. El mapeo realizado mostró el mismo comportamiento que el sintetizado por reacción en estado sólido. En este análisis se logró visualizar la impregnación homogénea de CdS sobre toda la partícula de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, como se muestra en la **Figura 3.20**.



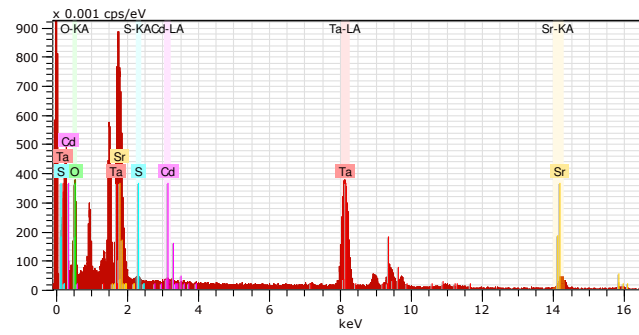


Figura 3.19 Microscopia Electrónica de Transmisión de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS, 10mL de solución, durante 120 minutos

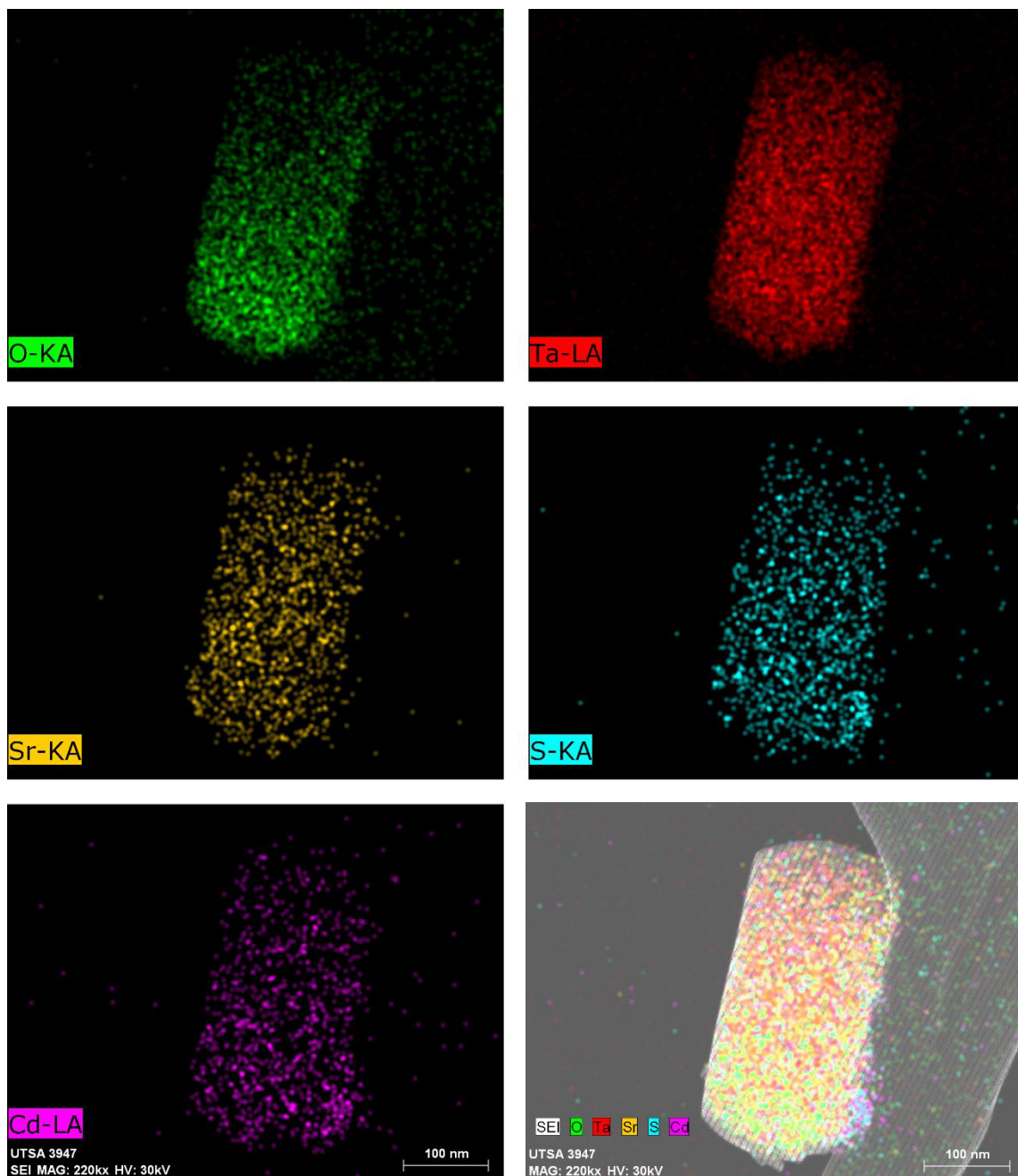


Figura 3.20 Mapeo de elementos de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS, 10mL de solución, durante 120 minutos

Del mismo modo que para la muestra sintetizada por reacción en estado sólido, se realizó un análisis transversal de la partícula del material sintetizado

vía hidrotermal (**Figura 3.21**), dando como resultado un comportamiento similar de detección homogénea de los elementos presentes, tanto del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, pero sin la presencia de aglomeraciones tan definidas como en el sintetizado por reacción en estado sólido, mostrando que el depósito se realizó de una manera homogénea.

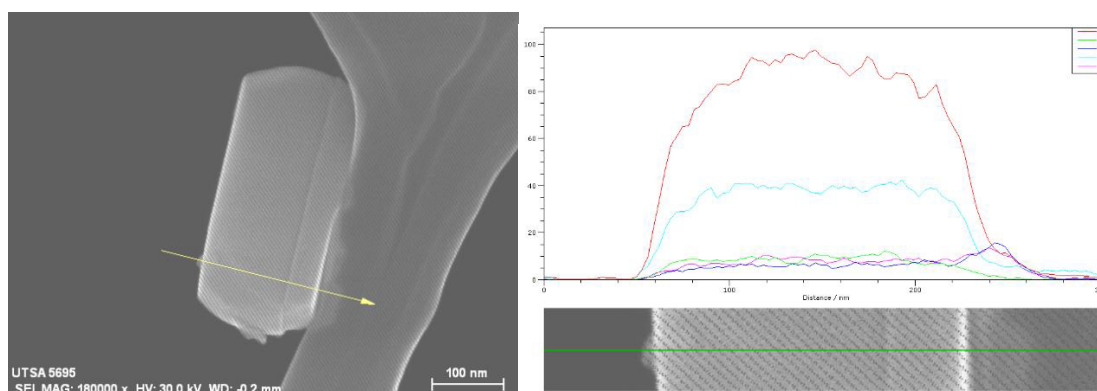


Figura 3.21 EDS transversal de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS, 10mL de solución, durante 120 minutos

Asimismo, se observó el tamaño de partícula de las aglomeraciones de CdS, que tienen un tamaño de entre 294 y 299 nm; a su vez, conformadas por partículas menores que 20 nm, como se muestra en la **Figura 3.22**; lo cual indica que el tiempo de impregnación es de los factores principales en el depósito de CdS, ya que al incrementar el tiempo y la concentración del baño se ocasionan las aglomeraciones de CdS en la superficie del fotocatalizador, afectando de manera negativa la actividad fotocatalítica para producción de hidrógeno del material sintetizado.

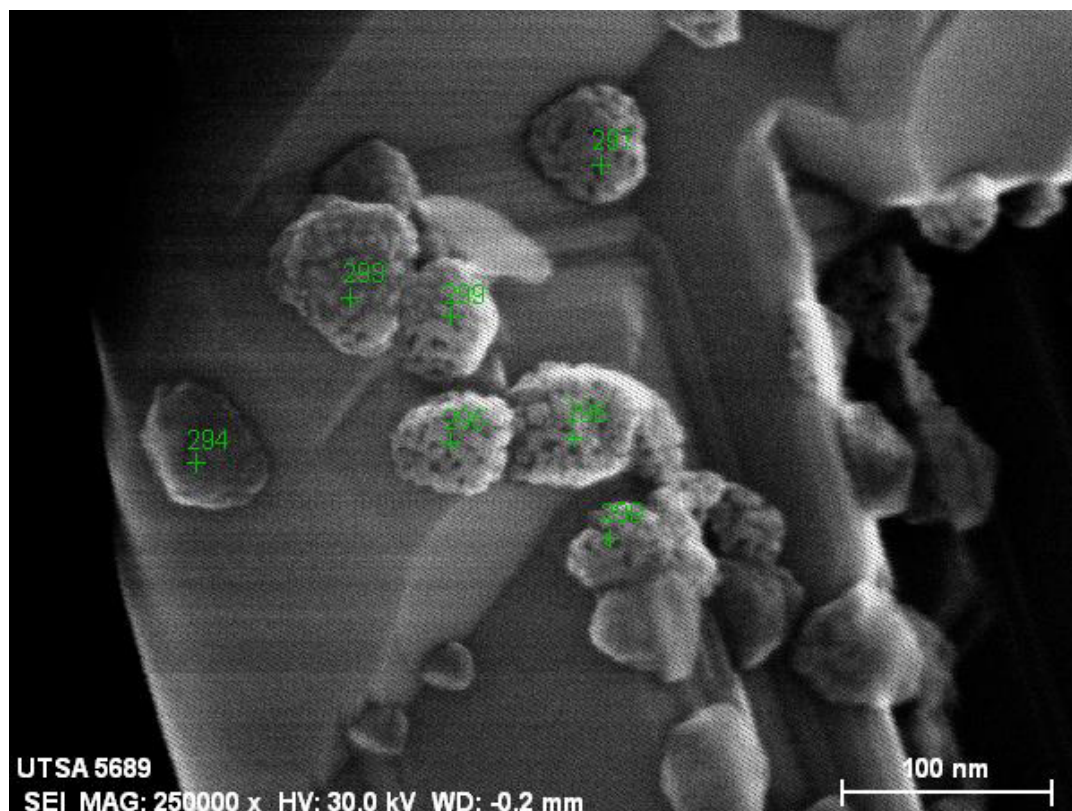


Figura 3.22 Tamaño de partícula de las aglomeraciones de CdS impregnados sobre $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

3.1.3. Caracterización óptica por espectrofotometría UV-Vis, Fotoluminiscencia y determinación del área superficial de los materiales

Se calcularon los valores de energía de banda prohibida (E_g) y área superficial específica (S_{BET}) de los materiales sintetizados por ambos métodos, los cuales son mostrados en la **Tabla 3.1**. Los resultados de energía de banda prohibida no se ven afectados considerablemente comparando los sintetizados por ambos métodos, siendo un poco menores para el caso de los materiales sintetizados por reacción en estado sólido. Los valores de la energía de banda

prohibida se encuentran entre 3.8 y 4.9 eV, lo cual indica que los semiconductores serán activos bajo radiación de luz ultravioleta. Por otra parte, los resultados de área superficial específica se mantienen alrededor de $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, lo que concuerdan con lo reportado en la literatura científica para los sintetizados por reacción en estado sólido.

Tabla 3.1 Energía de banda prohibida (E_g) y área superficial específica (SBET) de los materiales sintetizados

Material	Energía de Banda Prohibida (eV)	Área Superficial (m^2g^{-1})
MgTa_2O_6 ES 1300 °C	4.3	<10
CaTa_2O_6 ES 1200°C	4.5	<10
SrTa_2O_6 ES 1000°C	4.1	<10
BaTa_2O_6 ES 1100°C	3.8	<10
$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ES 1300 °C	4.7	<10
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ES 1200 °C	4.6	<10
$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ HT 1300 °C	4.8	77
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ HT 1200 °C	4.9	44

Además, se evaluó por la técnica de espectroscopia de fotoluminiscencia a los materiales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ puro e impregnado, los que de acuerdo con la literatura son los más prometedores para la producción de hidrógeno vía fotocatalítica. En la **Figura 3.23** se muestra el espectro de emisión de los dos materiales,

donde se puede apreciar que el material impregnado con CdS presenta señales de menor intensidad, en comparación con el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sin impregnar, lo cual indica que, al tener una disminución de la intensidad de la señal de emisión, se está llevando a cabo con mayor eficiencia la separación de cargas, aumentando así el tiempo de vida y logrando una mayor actividad fotocatalítica. Así mismo, se logra observar una buena sinergia entre ambos semiconductores.

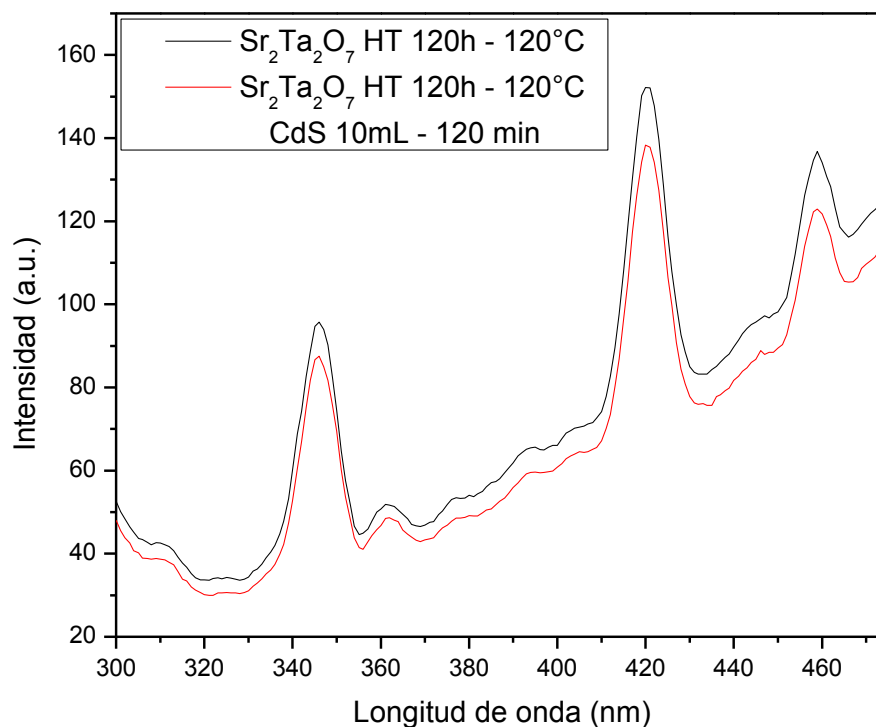


Figura 3.23 Espectroscopía de fotoluminiscencia de los materiales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ puro e impregnado con CdS

3.1.4. Determinación de la posición de banda mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

Mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) en modo potenciostático, se determinó la posición de la banda de valencia y conducción de los materiales de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. En la **Figura 3.24** se pueden observar los gráficos de Mott-Schottky, donde se observa que ambos materiales son semiconductores tipo-n y que la pendiente del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ es menor que la del $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, lo cual sugiere que se alcanzan un mayor número de cargas fotogeneradas en el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Por otra parte, la intersección de $1/C^2$ con el eje de las X, indica el valor de la banda de conducción en los semiconductores tipo n. Una vez conocido el valor de la banda de conducción, se calculó el valor de la banda de valencia mediante la siguiente ecuación $E_g = V_B - V_C$. Siendo 0.05 eV para el $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y 0.25 eV para el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ el valor de la banda de conducción.

Adicionalmente, en la **Figura 3.25** se muestra el diagrama de la posición de bandas, donde se puede observar que el nivel de la banda de conducción del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ es más negativa que la del $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Con esto se sugiere que el potencial de electrones fotoexcitados es mayor para el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, por consiguiente, el proceso de la separación de la molécula del agua se lleva a cabo más fácilmente por el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

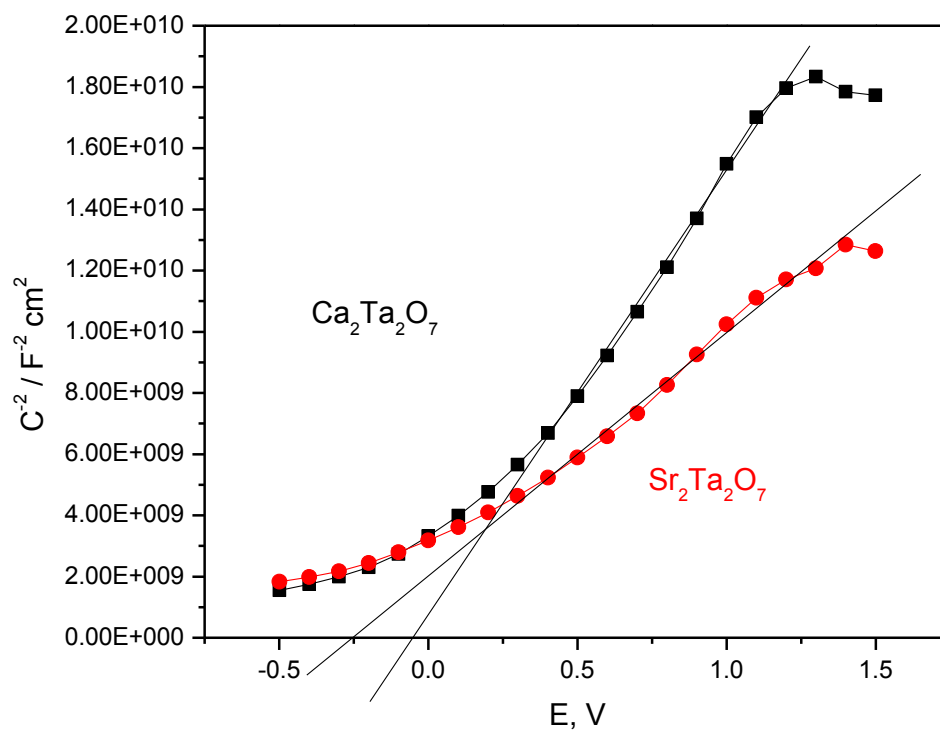


Figura 3.24 Gráficas de Mott-Schottky para $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

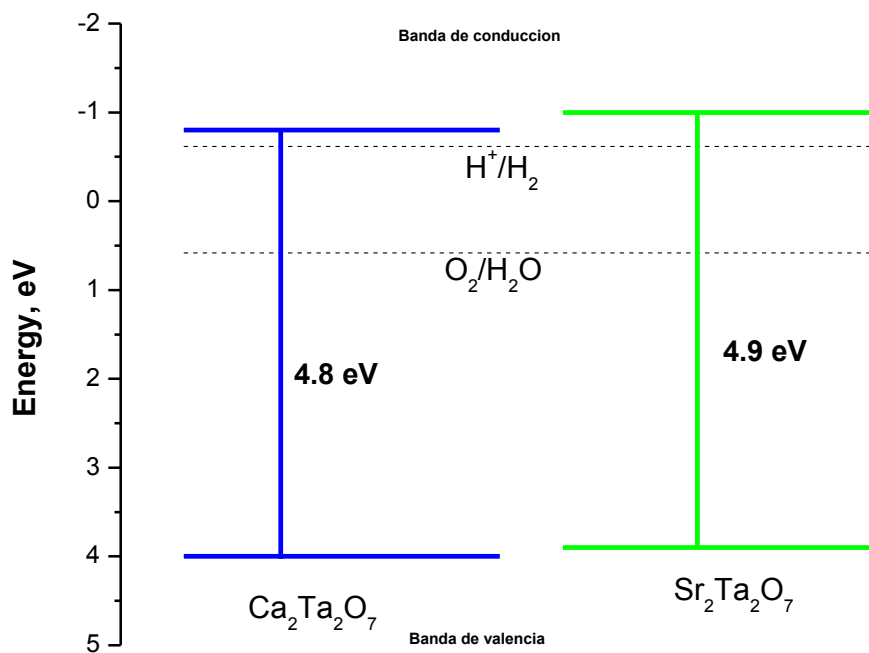


Figura 3.25 Diagrama de bandas para los materiales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

3.2. Producción fotocatalítica de hidrógeno

3.2.1. Materiales sintetizados por reacción en estado sólido

Los tantalatos de metales alcalinotérreos sintetizados fueron probados para la producción fotocatalítica de hidrógeno. La **Figura 3.26** muestra la actividad de cada uno de ellos. En esta se confirma lo analizado en la literatura científica, en la que se concluye el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ como el más activo de éstos, con $138 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$. La fase ortorrómbica es más activa, en comparación con la fase tetragonal y hexagonal, debido a que tiene una excitación a menor longitud de onda (267 nm) [21].

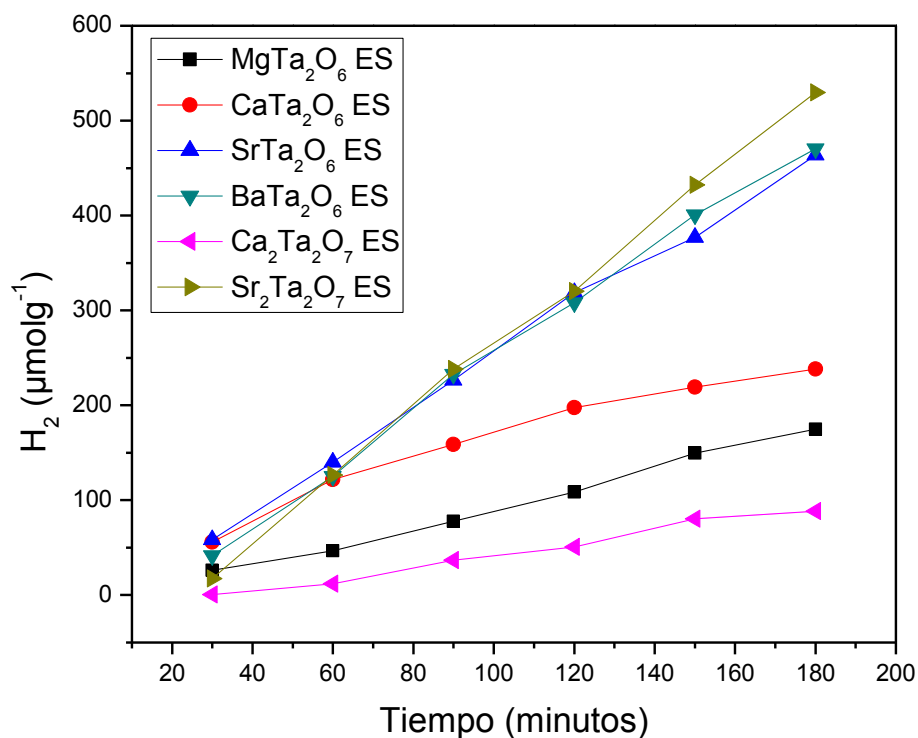


Figura 3.26 Producción fotocatalítica de hidrógeno de la familia $M_2Ta_2O_7$ ($M = Ca, Sr$) y MTa_2O_6 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) sintetizados por reacción en estado sólido

3.2.2. Materiales sintetizados vía hidrotermal

Con el objetivo de estudiar el efecto del método de síntesis se tomaron los materiales que mayor y menor producción de hidrógeno vía fotocatalítica tuvieron, los cuales fueron: el $Sr_2Ta_2O_7$ y el $Ca_2Ta_2O_7$. Según los resultados de la **Tabla 3.2** se puede comparar la producción fotocatalítica de hidrógeno de los materiales $Sr_2Ta_2O_7$ y $Ca_2Ta_2O_7$ sintetizados por el método hidrotermal, donde se puede observar que el método juega un rol importante en las propiedades

físico-químicas de los materiales, mostrando que los materiales preparados por estado sólido son los que mejor actividad presentan al mostrar una mejor cristalinidad. Dichos resultados concuerdan con lo reportando en la literatura [23], donde muestran que al tener mejor cristalinidad hay un menor número de defectos, lo cual favorece la actividad fotocatalítica.

Tabla 3.2 Producción fotocatalítica de H_2 para los materiales $Sr_2Ta_2O_7$ y

$Ca_2Ta_2O_7$

Material	H_2 ($\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$)
$Ca_2Ta_2O_7$ Hidrotermal 24h 120°C	12.4
$Ca_2Ta_2O_7$ Hidrotermal 120h 120°C	30.7
$Ca_2Ta_2O_7$ Estado Sólido 1300 °C	77
$Sr_2Ta_2O_7$ Hidrotermal 24h 120°C	28.2
$Sr_2Ta_2O_7$ Hidrotermal 120h 120°C	105.5
$Sr_2Ta_2O_7$ Estado Sólido 1200 °C	138

3.2.3. $Sr_2Ta_2O_7$ sintetizado por reacción en estado sólido, impregnado con CdS

Por otra parte, se evaluó el efecto del CdS como co-catalizador, con el fin de incrementar la actividad de los tantalatos. En la **Figura 3.27** se muestra la producción fotocatalítica de H_2 para los materiales $Sr_2Ta_2O_7$, impregnados con CdS en baño químico, a diferentes concentraciones y tiempos de impregnación.

El mejor resultado en la producción de H_2 se obtiene cuando la impregnación se hizo con 30 mL de solución, con una concentración de cadmio de 0.00192 M, durante 120 minutos, produciendo 2 veces más hidrógeno, en comparación con el material sin co-catalizador. Este aumento puede atribuirse a un aumento en el tiempo de recombinación del par hueco – electrón en el material, debido a una mejora en la separación de las cargas en el material impregnado con CdS, como se demostró con el análisis de fotoluminiscencia en la **Figura 3.21**.

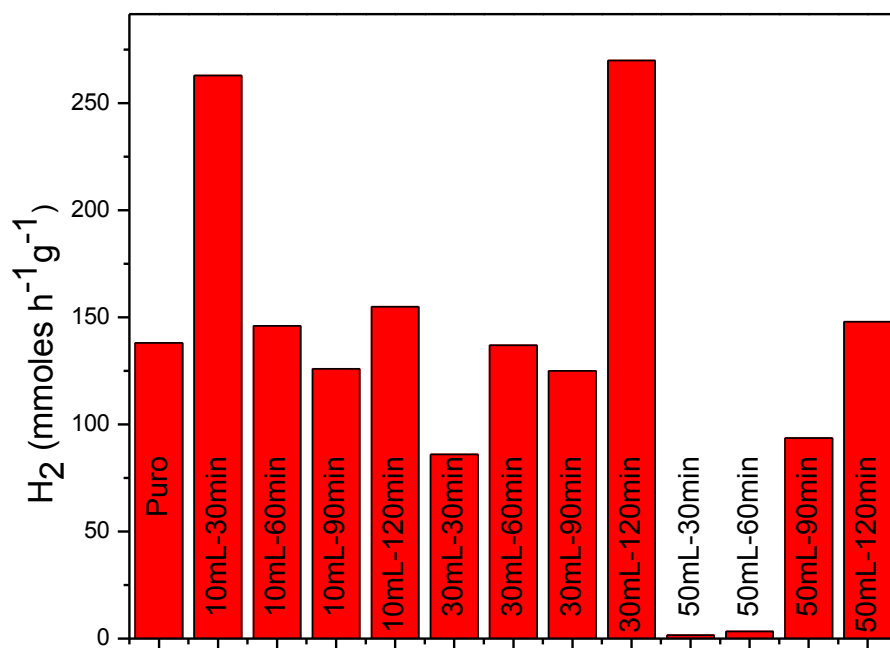


Figura 3.27 Producción fotocatalítica de H_2 para los materiales $Sr_2Ta_2O_7$, sintetizados por reacción en estado sólido, impregnados con CdS en baño químico a diferentes concentraciones y tiempos de impregnación

En la **Figura 3.28** se muestra la comparación de los resultados de la producción fotocatalítica de hidrógeno entre el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sin cocatalizador ($138 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$), con cocatalizador ($270 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$) y con cocatalizador, usando Na_2SO_3 como agente de sacrificio ($922 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$), donde se observó un incremento en la producción de hidrogeno 7 veces mayor que lo producido por el material puro. Se ha reportado en la literatura científica que el uso de agentes de sacrificio, cuando se utiliza CdS como co-catalizador, evita el fenómeno de fotocorrosión, lo cual incrementa la actividad fotocatalítica del material, además, de que sirve como un secuestrador de huecos, incrementando de esta manera la cantidad de electrones disponibles para llevar a cabo la reacción de reducción del H_2 .

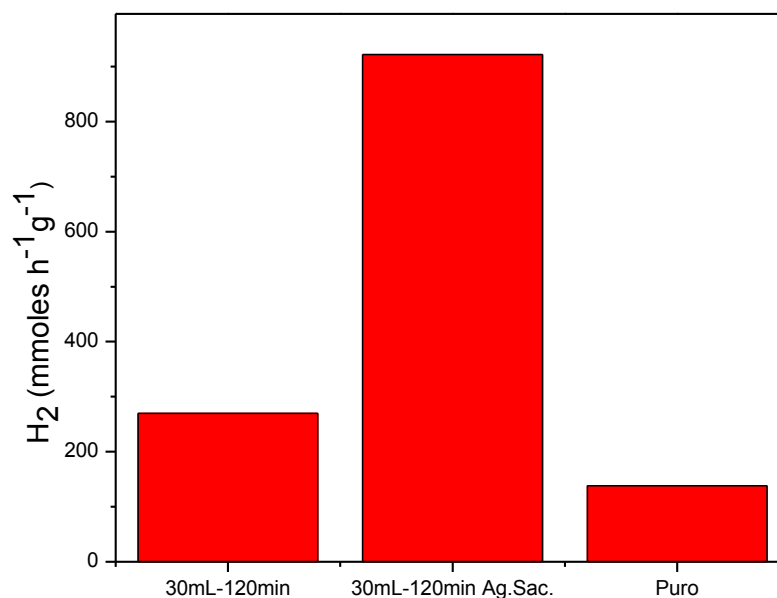


Figura 3.28 Comparación de la producción fotocatalítica de hidrógeno de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido, impregnado con CdS, con Na_2SO_3 como agente de sacrificio

3.2.4. $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado vía hidrotermal impregnado con CdS

La **Figura 3.29** muestra la producción fotocatalítica de H_2 para los materiales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, sintetizados vía hidrotermal, impregnados con CdS en baño químico a diferentes concentraciones y tiempos de impregnación. El mejor resultado en la producción de H_2 se obtiene cuando la impregnación se hizo con 10 mL de solución durante un tiempo de 120 minutos con una producción de $139 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$, obteniendo 1.3 veces más hidrógeno, en comparación con el material sin cocatalizador. Al igual que en el material sintetizado por estado sólido, se logró una mejora en la producción fotocatalítica de hidrógeno para el material impregnado con CdS bajo las condiciones antes mencionadas. Esto de igual manera, por una mejor separación de las cargas fotogeneradas, lo que conduce a un mayor tiempo de recombinación para el material impregnado, en comparación con el material puro.

En la **Figura 3.30** se muestra la comparación de los resultados de la producción fotocatalítica de hidrógeno entre el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sin cocatalizador ($105 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$), con cocatalizador ($139 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$) y con cocatalizador usando Na_2SO_3 como agente de sacrificio ($233 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$), donde se observó un incremento en la producción de hidrogeno, casi 2 veces mayor que lo producido por el material puro.

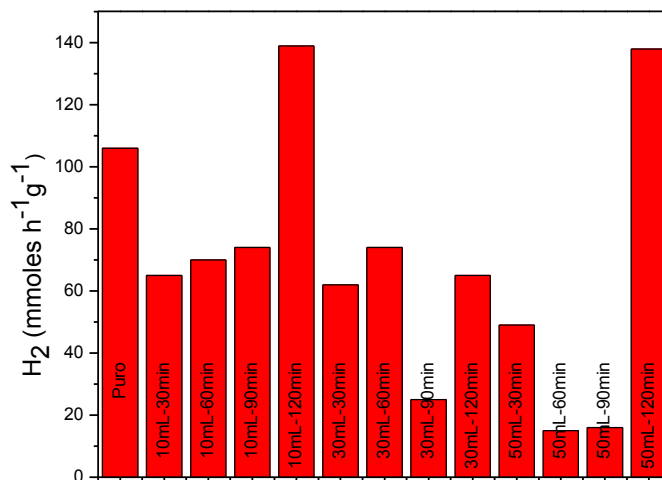


Figura 3.29 Producción fotocatalítica de H₂ para los materiales Sr₂Ta₂O₇ sintetizados vía hidrotermal, impregnados con CdS en baño químico a diferentes concentraciones y tiempos de impregnación.

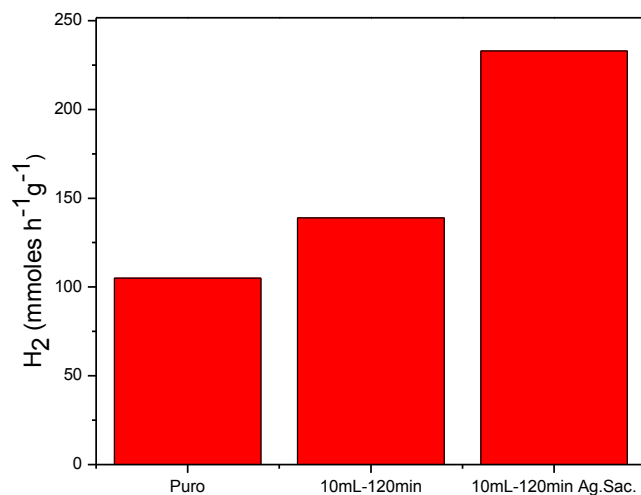


Figura 3.30 Comparación de la producción fotocatalítica de hidrógeno de Sr₂Ta₂O₇ sintetizado vía hidrotermal, impregnado con CdS con Na₂SO₃ como agente de sacrificio

3.3. Mecanismo de reacción

De acuerdo con el diagrama de bandas presentado en la **Figura 3.31**, se propone el siguiente mecanismo de reacción para la separación de la molécula de agua con el material $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ impregnado con CdS (**Figura 3.32**). En ésta se puede observar que tanto la banda de conducción como la de valencia del co-catalizador CdS están posicionadas dentro de las bandas del material fotocatalizador. Cuando se irradia el material con luz ultra violeta se genera el par hueco–electrón, promoviéndose electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del fotocatalizador $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Si el electrón no se utiliza inmediatamente en la reacción de reducción de H_2 , al tratar de recombinarse cae en la banda de conducción del co-catalizador, donde continúa la reacción de reducción del H_2 . Además, los huecos del sistema oxidan al agente de sacrificio (Na_2SO_3), y de esta manera se disminuye la recombinación. Adicionalmente, el agente de sacrificio evita la fotocorrosión del CdS.

De los materiales sintetizados por reacción en estado sólido, el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ fue el más activo para producir hidrógeno vía fotocatálisis, esto debido a que tiene un “band gap” mayor que la mayoría de los otros tantalatos, por lo que absorbe fotones de mayor energía. Adicionalmente, posee una estructura perovskita laminar, de la que se conoce que tiene buenas propiedades para el proceso fotocatalítico de producción de hidrógeno.

Al comparar el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido con el sintetizado vía hidrotérmal, se puede observar que los tantalatos preparados por el método de síntesis hidrotérmal presentan mayor área superficial que el sintetizado por reacción en estado sólido. Sin embargo, el área superficial no fue un factor que afectara en la actividad fotocatalítica, ya que los materiales preparados por el método de estado sólido con una menor área superficial fueron los que presentaron mayor actividad, esto debido posiblemente a la anisotropía característica de los materiales con estructura perovskita, la que aumenta la cantidad de sitios activos en el material. Asimismo, el material sintetizado por reacción en estado sólido presentó una mayor cristalinidad, y por lo tanto menor cantidad de defectos que pudiesen servir como sitios de recombinación.

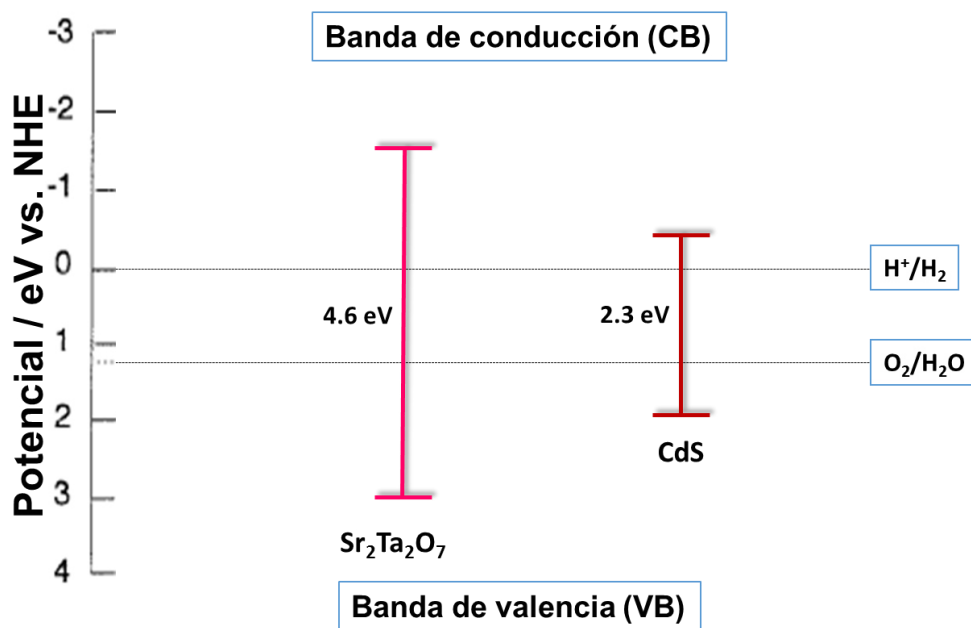


Figura 3.31 Diagrama de bandas de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y CdS

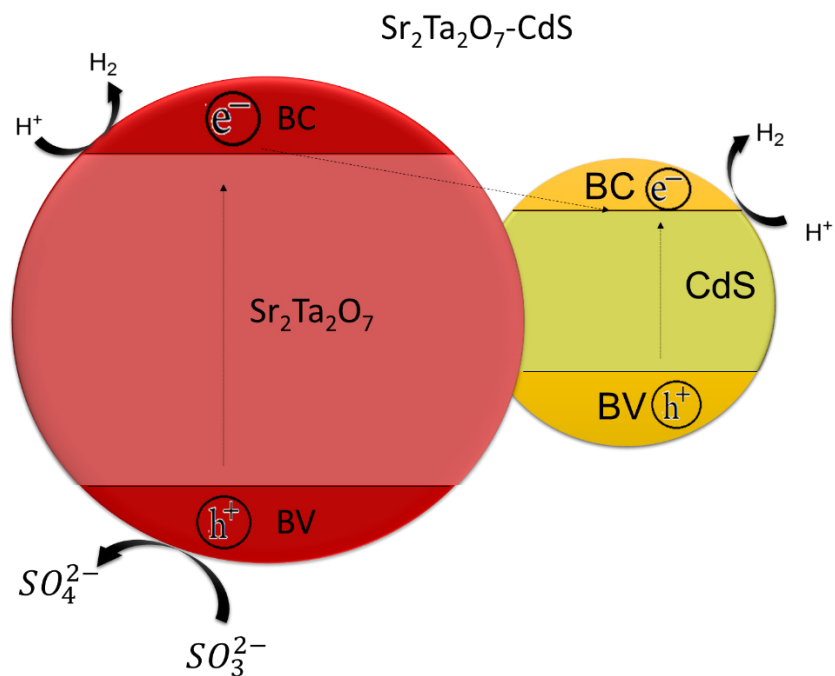


Figura 3.32 Mecanismo de reacción propuesto para el Sistema $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ – CdS , con la utilización de Na_2SO_3 como agente de sacrificio

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

Con base en la discusión de resultados, se concluye lo siguiente:

1. Se logró la obtención de los materiales propuestos mediante la síntesis por reacción en estado sólido, así como vía hidrotermal, de manera reproducible y estable.
2. Los materiales sintetizados mostraron actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno bajo radiación ultra violeta.
3. Se corroboró que los materiales con estructura tipo perovskita presentan mejor actividad para la producción fotocatalítica de hidrógeno, en comparación con los materiales con estructura tipo pirocloro que, aunque poseían una mayor área superficial, resultaron ser menos activos.

4. Se obtuvieron materiales del sistema $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{--CdS}$ mediante impregnación en baño químico y se logró la decoración homogénea del co-catalizador (CdS) sobre el catalizador ($\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$).
5. La adición del co-catalizador CdS mejoró la actividad fotocatalítica del tantalato doble de estroncio, tanto para el sintetizado por reacción en estado sólido, como para el sintetizado vía hidrotermal, añadiendo sitios activos al sistema y evitando la recombinación de las cargas fotogeneradas.
6. La utilización de Na_2SO_3 como agente de sacrificio evitó el fenómeno de recombinación en el sistema, lo que incrementó significativamente la actividad fotocatalítica para producir hidrógeno de éste, casi 7 veces para el caso del sintetizado por reacción en estado sólido y al doble para el sintetizado vía hidrotermal, además de ayudar en evitar la fotocorrosión de los materiales.

Recomendaciones

Se recomienda:

1. La impregnación de los tantalatos de magnesio, calcio y bario con CdS, para explorar una posible mejor sinergia y mejoramiento en la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno.
2. Explorar otras vías de impregnación de CdS para evitar la aglomeración de partículas de éste sobre el catalizador.
3. El co-dopamiento anion – catión en $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, como estrategia para reducir el “band gap” y evitar el uso de agentes de sacrificio.

ANEXOS

[Ref]	Artículo	Principales aportaciones	Observaciones
[23]	New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂ (1998)	<ul style="list-style-type: none"> Se sintetizaron tantalatos de metales alcalinos (LiTaO₃, NaTaO₃ y KTaO₃), alcalinotérreos (MgTa₂O₆, BaTa₂O₆) y de transición (NiTa₂O₆, CrTaO₄, FeTaO₄) por reacción en estado sólido. Los mejores resultados fueron para KTaO₃ (29 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$), BaTa₂O₆ (33 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$), NiTa₂O₆ (11 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$). La adición de NiO como cocatalizador mejora la actividad fotocatalítica 23 veces para el BaTa₂O₆ de 33 a 780 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$. La diferencia de actividad entre los tantalatos y los titanatos puede ser explicada con la diferencia del potencial de banda plana entre ellos, que es mayor en los tantalatos (BC orbitales 5d vacíos) en comparación con los titanatos (BC orbitales 3d vacíos). 	<ul style="list-style-type: none"> La fase ortorrómbica del BaTa₂O₆ fue la más activa en comparación con la fase tetragonal y hexagonal, debido a que tiene una excitación a menor longitud de onda (267 nm). La adición de Ba(OH)₂ aumenta la producción de H₂ del BaTa₂O₆ (de 33 a 126 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$). debido a que repara la superficie de este de posibles defectos de ausencias de Ba²⁺ en la superficie. Solo el NiTa₂O₆ mostró actividad dentro de los tantalatos de metales de transición ya que los demás cationes sirven de centros de recombinación.
[24]	Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇ (M Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity (2000)	<ul style="list-style-type: none"> Se sintetizaron Sr₂Ta₂O₇ y Sr₂Nb₂O₇ para evaluar su actividad fotocatalítica para producir Hidrógeno (Sr₂Ta₂O₇ 52 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ y Sr₂Nb₂O₇ 5.9 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$). Debido a que los radios iónicos del Ta⁵⁺ y el Nb⁵⁺ son muy similares los materiales resultantes son isoestructurales. El ángulo del enlace O-Ta-O está más cercano a 180 °, que es el ideal para la estructura perovskita, con este ángulo se tiene una mejor 	<ul style="list-style-type: none"> La actividad del Sr₂Ta₂O₇ se incrementó considerablemente con la adición de NiO como cocatalizador (de 52 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ a 1000 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$) El Sr₂Nb₂O₇ no posee actividad fotocatalítica. Los Band Gaps de Sr₂Ta₂O₇ y Sr₂Nb₂O₇ fueron 4.6 y 3.9 eV respectivamente.

		transferencia de electrones, en el en $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ el enlace O-Nb-O hace que se tuerza la estructura y no permite una transferencia de electrones efectiva.	Por lo tanto el tantalato de estroncio absorbe a una longitud de onda menor en comparación con el niobato de estroncio.
[32]	Energy structure and photocatalytic activity for water splitting of $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ solid solution (2001)	<ul style="list-style-type: none"> Se investigó la posibilidad de controlar la energía de la red sintetizando la solución sólida sintetizada por reacción en estado sólido. Al ir incrementando la cantidad de Nb en la solución sólida, se deformaba la estructura cristalina del material, lo cual disminuía considerablemente la producción fotocatalítica de hidrógeno. La mayor actividad fue para el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($1000 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$) Cocatalizado con NiO 0.15 wt. %) 	<ul style="list-style-type: none"> Al ir incrementando la cantidad de Nb disminuía el band gap del material, sin embargo esto no influyó de manera positiva en la producción de hidrógeno.
[33]	Polymerizable Complex Synthesis of Pure $\text{Sr}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_7$ Solid Solutions with High Photocatalytic Activities for Water Decomposition into H_2 and O_2 (2002)	<ul style="list-style-type: none"> Se sintetizaron $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ para evaluar su actividad fotocatalítica para producir Hidrógeno vía complejo polimerizable. La mayor actividad fue para el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($3517 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$) Cocatalizado con NiO 0.15 wt. %) Esta actividad fue 3.5 mayor que lo reportado por el método de reacción en estado sólido. La distorsión de la red sirve como centro de recombinación. 	<ul style="list-style-type: none"> Al igual que en el artículo anterior al incrementar la cantidad de Nb en el material se distorsionaba la estructura lo cual disminuía la actividad fotocatalítica de hidrógeno. La actividad del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ se incrementó considerablemente con la adición de NiO como cocatalizador (de $200 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ a $3517 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$).
[28]	Photocatalytic water splitting	<ul style="list-style-type: none"> NiO / NaTaO_3 fue el que mostro mayor actividad 	<ul style="list-style-type: none"> La actividad del NaTaO_3 se

	into H2 and O2 over various tantalate photocatalysts (2003)	para la producción fotocatalítica de hidrógeno $2180 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$, debido al nivel de la banda de conducción como es el caso en los tantalatos y a la distorsión de la red lo cual permite una deslocalización de la energía excitada.	incrementó considerablemente con la adición de NiO como cocatalizador (de $160 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ a $2180 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$).
[34]	The relationship between photocatalytic activity and crystal structure in strontium tantalates (2005)	<ul style="list-style-type: none"> • Se sintetizaron $\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, SrTa_2O_6, $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ por el método de complejo polimerizable y lo compararon con el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, mencionado en el artículo anterior. • La eficiencia disminuye en el siguiente orden $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7 > \text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15} > \text{SrTa}_2\text{O}_6 > \text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. • 	
[49]	Photocatalytic activity of hydrothermally synthesized tantalate pyrochlores for overall water splitting (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • El tantalato de calcio produjo cantidades estequiométricas de H_2 y O_2 se aumentó la actividad fotocatalítica de los pirocloros de tantalato cuando se cocatalizaron con de óxido de níquel (NiO) $170 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$, mientras que el niobato de pirocloro cargado con NiO no mostró actividad fotocatalítica. • La mejor actividad fotocatalítica de los pirocloros tantalato se atribuyeron a sus niveles de energía de la parte inferior de bandas de conducción que es mucho más negativa que las de los pirocloros niobato. 	<ul style="list-style-type: none"> • Los óxidos se cristalizaron directamente de tantalato o niobato en presencia de sodio, potasio o catión calcio en soluciones básicas a temperaturas entre 373 y 448 K, y su cristalinidad fue mejorada por la calcinación en aire por 1 hora: en temperaturas de 1073K se tiene una estructura piroclórica mientras que a 1273K se encuentra la estructura ortorrómbica de CaTa_2O_6.
[35]	Photocatalytic activities of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ fue sintetizado via hidrotermal (260 °C por 7 días) en 	<ul style="list-style-type: none"> • Desde el punto de vista termodinámico, la

	nanosheets synthesized by a hydrothermal method (2009)	<p>condiciones alcalinas (NaOH).</p> <ul style="list-style-type: none"> • NaOH desempeña un papel clave en la formación de este material, debido a que permite la formación de grupos iónicos Ta – O hidroxilados que sirven de “building blocks”. • $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ con estructura pirocloro sintetizado presenta actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno ($1800 \mu\text{molh}^{-1}$). Esto debido principalmente al aumento en el área superficial en comparación con los sintetizados por reacción en estado sólido (de $0.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $30.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). 	<p>energía libre del enlace Ta – O en Ta_2O_5 es muy alta, por lo tanto es muy difícil roperlo bajo condiciones normales, sin embargo a altas temperaturas y presiones (condiciones hidrotermales) este se disuelve y se hidroxila parcialmente en los hidróxidos correspondientes, formando los grupos iónicos Ta – O hidroxilados.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Al igual que en trabajos anteriores el de NiO como cocatalizador incrementó la actividad fotocatalítica del material (de $1800 \mu\text{molh}^{-1}$ a $2600 \mu\text{molh}^{-1}$).
[40]	Nitrogen Doped $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ Coupled with Graphene Sheets as Photocatalysts for Increased Photocatalytic Hydrogen Production (2011)	<ul style="list-style-type: none"> • Los trabajos actuales se enfocan en la disminución del band gap a valores que absorban dentro de la región de luz visible. • Se sintetizó vía reacción en estado sólido por primera vez un tantalato dopado con nitrógeno, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_x$ el cual presenta un incremento significativo en la absorción de luz visible, lo cual incremento un 87 % la producción fotocatalítica de hidrógeno, en comparación con el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, esto debido al incremento de la banda 	<ul style="list-style-type: none"> • Se redujo el band gap de 4.2 a 2.3 eV. • Se incrementó la eficiencia cuántica de 2.33 a 4.26 % (con el dopamiento con nitrógeno).y a 6.45% (con el dopamiento con nitrógeno y el uso de Grafeno como soporte). • Se utilizó metanol como donador de electrones, ya que al dopar con nitrógeno se añade un hueco al sistema y este lo

		<p>de valencia (mezcla de orbitales N2p y O2p, el orbital-p del nitrógeno tiene una energía mayor que la del orbital-p del oxígeno) sin modificar la banda de conducción del material.</p> <ul style="list-style-type: none"> Adicionalmente se utilizó Grafeno como soporte, el cual mejoro el acarreo de electrones, teniendo como resultado un incremento del 80 % sobre el material dopado con nitrógeno. Lo cual incremento un 177 % en total en comparación con el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sin dopar. 	neutraliza.
[44]	Preparation of crystallized mesoporous CdS/Ta₂O₅ composite assisted by silica reinforcement for visible light photocatalytic hydrogen evolution (2012)	<ul style="list-style-type: none"> Se sintetizaron los compositos $\text{CdS}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ DC utilizando evaporación inducida y $\text{CdS}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ amorfo (AM) y cristalino (CM) por el mismo método en presencia de silica. El $\text{CdS}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ CM fue el que presento mayor actividad fotocatalítica (2 veces mayor que el AM y 4 veces mayor que el DC). Esto se debe a la eficiente utilización de las cargas fotogeneradas debido a la alta cristalinidad de este. 	<ul style="list-style-type: none"> El $\text{CdS}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ CM presento una alta área superficial ($91.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) en comparación con el $\text{CdS}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ DC ($4.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mientras que el $\text{CdS}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ AM ($111.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).
[14]	Layered Perovskite Sr₂Ta₂O₇ for Visible Light Photocatalysis: A First Principles Study (2013)	<ul style="list-style-type: none"> Se investigaron teóricamente el mono y co-dopamiento aniónico (N) y catiónico (Mo y W). Dedujeron que el mono-dopamiento genera estados de impureza que actúan como centros de recombinación en el material. Para evitar este problema, es necesario realizar un co- 	<ul style="list-style-type: none"> El dopamiento aniónico con nitrógeno añade un hueco al sistema, mientras que el dopamiento catiónico con Mo o W añade un electrón al sistema.

		dopamiento (anion – cation) para que se neutralicen entre sí, a una distancia relativamente distante entre sí para que se puedan llevar a cabo las reacciones redox necesarias.	
[37]	PVP-assisted synthesis of porous strontium tantalate hydrate nano sphere and enhanced photocatalytic properties (2013)	<ul style="list-style-type: none"> • Se sintetizó $\text{Sr}_{0.25}\text{H}_{1.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ via hidrotermal con la utilización de PVP (polyvinylpyrrolidone) como plantilla. • El uso de esta plantilla produjo una morfología nanoesferas porosas, las cuales mostraron una alta actividad fotocatalítica. 	
[38]	Synthesis of hollow spherical tantalum oxide nanoparticles and their photocatalytic activity for hydrogen production (2013)	<ul style="list-style-type: none"> • Se sintetizaron nanopartículas esféricas de Ta_2O_5 (HsTaO) con el uso de una plantilla (nonionic triblock copolymer F127). • El uso de la plantilla incremento significativamente el área superficial del Ta_2O_5 (mayor a $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ en comparación con $3.2\text{m}^2\text{g}^{-1}$ del bulto). • A pesar de esto, la producción fotocatalítica de hidrógeno no se incrementó, siendo $112\text{ }\mu\text{molh}^{-1}$ para el pentóxido de tantalio en bulto y $98\text{ }\mu\text{molh}^{-1}$ para el HSTaO. 	<ul style="list-style-type: none"> • El banda gap del material aumento en comparación con el bulto de Ta_2O_5 (de 3.9 a 4.3 eV) debido a la disminución en el tamaño de partícula.
[26]	Tantalum-based semiconductors for solar water splitting (2014)	<p>Review de materiales basados en Ta_2O_5 aplicados a la producción fotocatalítica de hidrógeno divididos en 3 grupos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ta_2O_5. • Tantalatos. • Oxinitruros. 	

[31]	Facile solvo-combustion synthesis of crystalline NaTaO₃ and its photocatalytic performance for hydrogen production (2014)	<ul style="list-style-type: none"> El alta area superficial obtenida por el método de solvo combustión del material NaTaO₃ (118 m² / g) debido a la porosidad del material derivada de este tipo de síntesis, incremento significativamente la producción fotocatalítica de hidrógeno en comparación con los materiales sintetizados por otros métodos de síntesis. NaTaO₃ 430 μmolh⁻¹g⁻¹. 	<ul style="list-style-type: none"> El método de síntesis por solvo-combustion permite la obtención de material a una temperatura baja 180°C en comparación con las temperturas alcanzadas en la reacción por estado sólido. Adicionalmete la utilización de RuO₂ como cocatalizador incremento 25 veces la producción fotocatalítica de hidrógeno en comparación con el material sin cocatalizar.
[52]	Fabrication of Ta₂O₅ films on tantalum substrate for efficient photocatalysis (2015)	<ul style="list-style-type: none"> Se sintetizaron películas de Ta₂O₅ las cuales tuvieron una gran actividad fotocatalítica para degradación de contaminantes y para la producción de hidrógeno (2.3 mmolh⁻¹g⁻¹). El incremento en la producción fotocatalítica de hidrógeno fue atribuido a la morfología, ya que las demás propiedades no varían comparadas con otros métodos de síntesis. 	<ul style="list-style-type: none"> El band gap del material no vario en comparación con el material en bulto Ta₂O₅ (3.9 eV) El material sintetizado presentaba estructura ortorrómbica.
[53]	Hybrid functional study on optical properties of Sr₂M₂O_{7-x}N_x (M = 1/4 Nb, Ta) photocatalysts	<ul style="list-style-type: none"> Se determinaron teóricamente las propiedades ópticas, electrónicas y dieléctricas de los materiales Sr₂M₂O_{7-x}N_x (M = Nb, Ta). 	

	<u>with perovskite-slab structures (2016)</u>		
--	---	--	--

REFERENCIAS

- [1] I. Pachauri, R., "Climate Change 2014: Synthesis Report," 2015.
- [2] I. De, *Informe de 2015 sobre la disparidad en las emisiones*. 2015.
- [3] D. Gordon, "Understanding unconventional oil," *Carnegie Pap.*, no. May, pp. 1–21, 2012.
- [4] O. Vázquez-cuchillo, R. Gómez, A. Cruz-lópez, L. M. Torres-martínez, and R. Zanella, "Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Improving water splitting using $\text{RuO}_2\text{-Zr} / \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ as a photocatalyst," *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 266, pp. 6–11, 2013.
- [5] B. Jun, J. Su, C. Hyuck, and S. Ihl, "Enhanced hydrogen generation from methanol aqueous solutions over $\text{Pt} / \text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$ under ultraviolet light," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 9, pp. 3582–3587, 2013.
- [6] R. Curley, *Renewable and Alternative Energy (Energy: Past, Present, and Future)*. Britannica Educational Publishing, 2012.
- [7] British Petroleum, "Primary energy consumption - leading countries 2014," *Br. Pet.*, no. June, p. 48, 2015.
- [8] P. Moriarty and D. Honnery, "Can renewable energy power the future?," *Energy Policy*, vol. 93, pp. 3–7, 2016.
- [9] SENER, "Balance nacional de energía 2002," p. 184, 2003.
- [10] D. G. Nocera and M. P. Nash, "For the "In This Issue" summary," vol. 104, no. 42, 2007.
- [11] B. Bethi, S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase, and S. Gumfekar, "Nanomaterials based Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment : A review," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 2016.
- [12] K. Domen, "Photocatalytic Water Splitting Using Oxynitride and Nitride Semiconductor Powders for Production of Solar Hydrogen," pp. 57–62.
- [13] R. Jones, "Materials for the Hydrogen Economy."
- [14] P. Liu, J. Nisar, R. Ahuja, and B. Pathak, "Layered Perovskite $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ for Visible Light Photocatalysis: A First Principles Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 10, pp. 5043–5050, 2013.
- [15] O. I. Velikokhatnyi and P. N. Kumta, "Exploring calcium tantalates and niobates as prospective catalyst supports for water electrolysis," *J. Power Sources*, vol. 202, pp. 190–199, 2012.
- [16] D. Nocera, "The Artificial Leaf."
- [17] Fujishima, "© 1972 Nature Publishing Group," 1972.
- [18] H. Ahmad, S. K. Kamarudin, L. J. Minggu, and M. Kassim, "Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 599–610, 2015.
- [19] B. Ohtani, "Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews Photocatalysis A to Z — What we know and what we do not know in a scientific sense," *Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 11, no. 4, pp. 157–178, 2011.

- [20] C.-H. Liao, C.-W. Huang, and J. C. S. Wu, "Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting," *Catalysts*, vol. 2, no. 4, pp. 490–516, 2012.
- [21] B. Gao, X. Yuan, P. Lu, B. Lin, and Y. Chen, "Journal of Physics and Chemistry of Solids Enhanced visible-light-driven photocatalytic H₂ - production activity of CdS-loaded TiO₂ microspheres with exposed (001) facets," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 87, pp. 171–176, 2015.
- [22] D. Sudha and P. Sivakumar, "Chemical Engineering and Processing : Process Intensi fi cation Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 97, pp. 112–133, 2015.
- [23] H. Kato and A. Kudo, "New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 295, no. 5–6, pp. 487–492, 1998.
- [24] A. Kudo, H. Kato, and S. Nakagawa, "Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇ (M) Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures : Factors Affecting the Photocatalytic Activity," vol. 7, pp. 571–575, 2000.
- [25] A. Li, H. Kato, and A. Kudo, "Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO₃," vol. 3, pp. 4285–4292, 2001.
- [26] P. Zhang, J. Zhang, and J. Gong, "Tantalum-based semiconductors for solar water splitting.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, pp. 4395–422, 2014.
- [27] H. Kato and A. Kudo, "Highly efficient decomposition of pure water into H₂ and O₂ over NaTaO₃ photocatalysts," vol. 58, pp. 153–155, 1999.
- [28] H. Kato and A. Kudo, "Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over various tantalate photocatalysts," vol. 78, pp. 561–569, 2003.
- [29] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, "Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO₃ and ANbO₃ (A = Na and K)," vol. 32, pp. 2269–2272, 2007.
- [30] C. Hu, C. Tsai, and H. Teng, "Structure Characterization and Tuning of Perovskite-Like NaTaO₃ for Applications in Photoluminescence and Photocatalysis," vol. 466, pp. 460–466, 2009.
- [31] C. Gómez-Solís, M. a. Ruiz-Gómez, L. M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, and D. Sánchez-Martínez, "Facile solvo-combustion synthesis of crystalline NaTaO₃ and its photocatalytic performance for hydrogen production," *Fuel*, vol. 130, pp. 221–227, 2014.
- [32] H. Kato and A. Kudo, "Energy structure and photocatalytic activity for water splitting of Sr₂(Ta_{1-x}Nb_x)₂O₇ solid solution," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 129–133, 2001.
- [33] M. Yoshino, M. Kakihana, W. Cho, H. Kato, and a Kudo, "Polymerizable complex synthesis of pure Sr₂Nb_xTa_{2-x}O₇ solid solutions with high photocatalytic activities for water decomposition into H₂ and O₂," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 8, pp. 3369–3376, 2002.
- [34] K. Yoshioka, V. Petrykin, M. Kakihana, H. Kato, and A. Kudo, "The relationship between photocatalytic activity and crystal structure in strontium tantalates," *J. Catal.*, vol. 232, no. 1, pp. 102–107, 2005.

- [35] C. Zhou, G. Chen, Y. Li, H. Zhang, and J. Pei, "Photocatalytic activities of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ nanosheets synthesized by a hydrothermal method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 5, pp. 2113–2120, 2009.
- [36] S. Cottenier, E. Lifshitz, and Z. Hens, "Controlling the Size of Hot Injection Made Nanocrystals by Manipulating the Diffusion Coefficient of the Solute," 2015.
- [37] S. Liang, Q. Lin, S. Zhu, and L. Wu, "PVP-assisted synthesis of porous strontium tantalate hydrate nanosphere and enhanced photocatalytic properties," *Mater. Lett.*, vol. 113, pp. 138–141, 2013.
- [38] S. Lin, L. Shi, H. Yoshida, M. Li, and X. Zou, "Journal of Solid State Chemistry Synthesis of hollow spherical tantalum oxide nanoparticles and their photocatalytic activity for hydrogen production," *J. Solid State Chem.*, vol. 199, pp. 15–20, 2013.
- [39] J. Yang, H. Yan, X. Zong, F. Wen, M. Liu, and C. Li, "Roles of cocatalysts in photocatalytic hydrogen production," 2013.
- [40] A. Mukherji, B. Seger, G. Q. M. Lu, and L. Wang, "Nitrogen doped $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ coupled with graphene sheets as photocatalysts for increased photocatalytic hydrogen production," *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 3483–3492, 2011.
- [41] J. Yu, S. Lei, T. Chen, J. Lan, and J. Zou, "ScienceDirect A new $\text{CdS} / \text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{Ta}_2\text{O}_5$ heterostructured photocatalyst containing solid solutions for H_2 evolution from water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 25, pp. 13105–13113, 2014.
- [42] F. E. Osterloh, "Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 2294–2320, 2012.
- [43] D. et al. García, "Aplicaciones de la nanotecnología en fuentes alternas de energía," *Ing. XIII*, vol. 49, pp. 53–62, 2010.
- [44] L. Xu, W. Shi, and J. Guan, "Preparation of crystallized mesoporous $\text{CdS} / \text{Ta}_2\text{O}_5$ composite assisted by silica reinforcement for visible light photocatalytic hydrogen evolution," *CATCOM*, vol. 25, pp. 54–58, 2012.
- [45] Y. Takahara, J. N. Kondo, T. Takata, D. Lu, and K. Domen, "Photocatalytic Activity for the Overall Water Decomposition," pp. 1194–1199, 2001.
- [46] Y. Wei, J. Jiao, Z. Zhao, J. Liu, J. Li, G. Jiang, Y. Wang, and A. Duan, "Applied Catalysis B : Environmental Fabrication of inverse opal TiO_2 - supported $\text{Au} @ \text{CdS}$ core – shell nanoparticles for efficient photocatalytic CO_2 conversion," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 179, pp. 422–432, 2015.
- [47] A. A. Beigi, S. Fatemi, and Z. Salehi, "Synthesis of nanocomposite $\text{CdS} / \text{TiO}_2$ and investigation of its photocatalytic activity for CO_2 reduction to CO and CH_4 under visible light irradiation," *Biochem. Pharmacol.*, vol. 7, pp. 23–29, 2014.
- [48] J. Yang, H. Yan, X. Wang, F. Wen, Z. Wang, D. Fan, and J. Shi, "Roles of cocatalysts in $\text{Pt} - \text{PdS} / \text{CdS}$ with exceptionally high quantum efficiency for photocatalytic hydrogen production," *J. Catal.*, vol. 290, pp. 151–157, 2012.

- [49] S. Ikeda, M. Fubuki, Y. K. Takahara, and M. Matsumura, "Photocatalytic activity of hydrothermally synthesized tantalate pyrochlores for overall water splitting," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 300, no. 2, pp. 186–190, 2006.
- [50] C. Compean, "DISPERSIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y RUTENIO POR ELECTROLESS SOBRE TANTALATOS DE ESTRONCIO CON DIFERENTE TEXTURA Y SU INFLUENCIA EN LA FOTOPRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO," 2014.
- [51] A. R. West, *Solid State Chemistry*. .
- [52] J. Li, W. Dai, G. Wu, N. Guan, and L. Li, "Fabrication of Ta₂O₅ films on tantalum substrate for efficient photocatalysis," vol. 65, pp. 24–29, 2015.
- [53] Y. Song, J. Dai, and H. Zhang, "Hybrid functional study on optical properties of Sr₂M₂O₇À_xN_x (M^{1/4}Nb , Ta) photocatalysts with perovskite-slab structures," vol. 16, pp. 1–7, 2016.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Luis Héctor Castro Guardiola

Candidato para el grado de
Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Tesis: Impregnación de CdS sobre tantalatos de metales alcalinotérreos y su efecto en la producción fotocatalítica de hidrógeno.

EDAD: 30 AÑOS

CONTACTO: luiscastroguardiola@hotmail.com

Campo de Estudio: Ingeniería Ambiental

Biografía:

Nacido en Monterrey, Nuevo León, el día 3 de Julio de 1986, hijo de Eva Maria Guardiola Hernandez y Luis Héctor Castro Gonzalez.

Educación:

Químico Farmacéutico Biólogo, Facultad de Ciencias Químicas, UANL.